This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

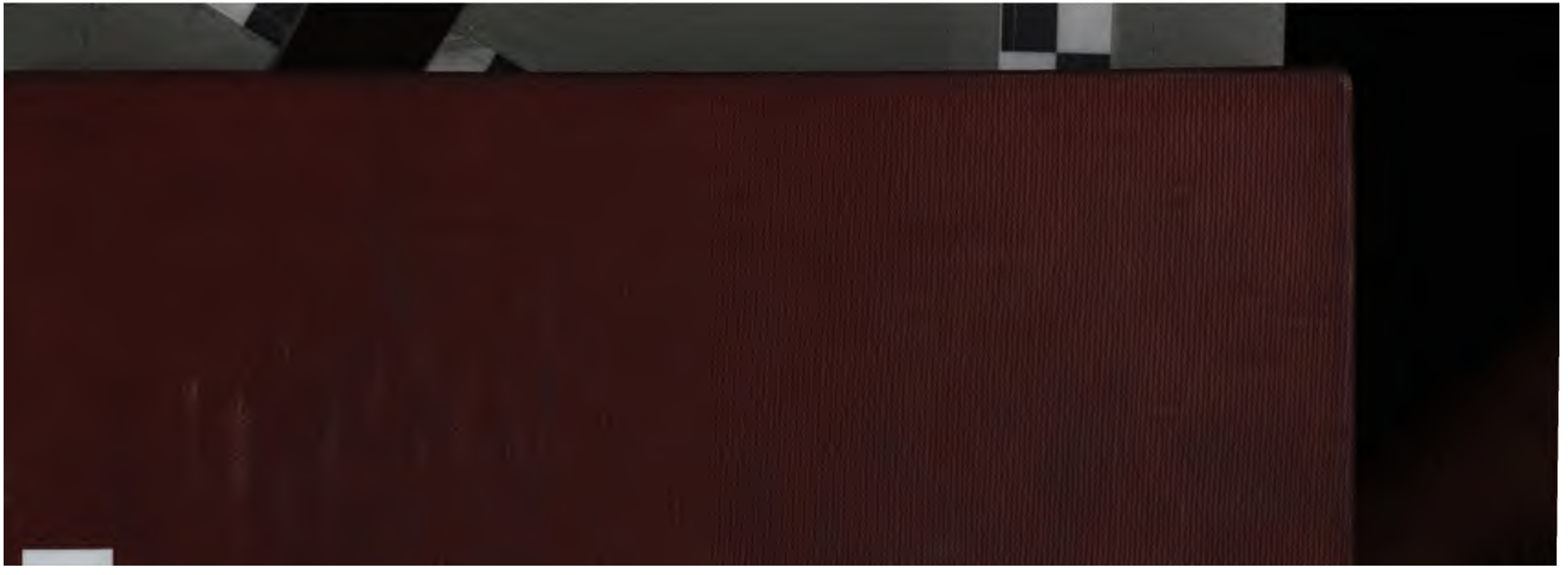
+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`



MANIPULATIONS

DE CHIMIE

Librairie Ch. Dunod.

TRAITÉ ELÉMENTAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE, par MM. M. BERTHELOT ET E. JUNGFLEISCH, seconde édition, avec figures; 2 volumes in-8.

Librairie J.-B. Baillière et fils.

MANIPULATIONS DE PHYSIQUE, cours de travaux pratiques professé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, par HENRI BUIGNET; 1 vol. in-8, avec 265 figures.

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.

MANIPULATIONS

DE CHIMIE

GUIDE

POUR LES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE

De l'École supérieure de Pharmacie de Paris

PAR

ÉMILE JUNGFLEISCH

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Avec 372 figures intercalées dans le texte

PARIS

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

19, rue Hautefeuille, près du boulevard Saint-Germain.

1886

Tous droits réservés.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
418657A
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1929 L

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

PRÉFACE

En écrivant ce livre, je me suis proposé de fournir, à ceux qui commencent l'étude pratique de la chimie, les renseignements techniques nécessaires à l'exécution des opérations les plus importantes.

Quel que soit son zèle, le personnel enseignant des laboratoires, où travaillent simultanément un grand nombre d'élèves, ne peut consacrer à chacun de ces derniers pris isolément qu'un temps trop court, et n'arrive à lui fournir que de loin en loin des indications qui seraient indispensables presque à chaque instant. Il m'a dès lors semblé utile de mettre constamment à la portée du commençant l'exposé des conditions dans lesquelles chaque expérience doit être faite, des difficultés qu'elle peut présenter, des accidents auxquels elle peut donner lieu, des causes d'insuccès qu'on y rencontre, des moyens à mettre en œuvre pour en assurer le résultat. Tel est le point de vue essentiellement pratique auquel je me suis efforcé de me placer.

Les manipulations de chimie devaient prendre et ont pris à l'École supérieure de pharmacie de Paris un développement considérable ; avant d'être appelé à succéder à mon illustre maître, M. Berthelot, dans la chaire de chimie organique, j'ai eu l'occasion d'y observer pendant des années, sur un nombre de manipulations et dans des conditions qu'on ne retrouve nulle part ailleurs, la nature des difficultés qui arrêtent le plus souvent les élèves, de noter les renseignements le plus fréquemment demandés par eux. C'est, en quelque sorte, aux questions posées d'ordinaire que j'ai essayé de répondre par avance. J'ai d'ailleurs

conservé le programme que l'on y suit, et on trouvera trai
plus loin toutes les opérations qu'on y exécute. Le présent li
constitue donc un manuel pour les *travaux pratiques de chi*
de cette école.

Toutefois, des sujets de manipulation ne peuvent convenir p
un grand nombre de personnes que s'ils satisfont à certai
conditions. Celles-ci limitent sensiblement le choix qu'on p
faire parmi les préparations et les analyses usuelles; elles é
tent notamment les expériences qui exigent des appareils com
qués ou des instruments coûteux. Les mêmes nécessités n'exis
pas dans les laboratoires où travaillent des élèves en nombre p
limité, j'ai été conduit à ajouter quelques opérations que l
importance théorique recommande particulièrement, mais qu
peuvent être exécutées que dans des conditions plus favorab

En un mot, j'ai cherché à faire pour les manipulations
chimie ce que le regretté Buignet a réalisé avec succès dans
Manipulations de physique.

L'ouvrage est divisé en trois parties.

Le LIVRE PREMIER est consacré à la description des appareil
des procédés d'un usage général. On y décrit les divers inst
ments nécessaires au chimiste et on donne les conditions
fonctionnement de chacun d'eux. C'est ainsi que pour la mes
des poids, on étudie les balances de précision, leur construct
les qualités qu'elles doivent posséder et les moyens d'en f
usage; c'est ainsi encore que pour la mesure des volumes,
expose comment on construit, on vérifie et on emploie les v
jaugés ou gradués, si usités aujourd'hui dans l'analyse v
métrique, etc. On passe en revue de la même manière les p
et mesures, les appareils de chauffage ou de réfrigération,
vases, les supports, les instruments et les ustensiles divers
ployés dans les laboratoires. On y décrit également les mo
que le chimiste met en œuvre : l'emploi de la chaleur, la divis
la calcination, la fusion, la vaporisation sous ses formes vari
la dissolution, la solidification, la séparation mécanique des c

non miscibles, la manipulation des gaz, les opérations dans les gaz comprimés ou raréfiés, etc.

Dans le LIVRE II sont décrites les expériences relatives à la préparation et à l'étude des éléments et de leurs composés. Cette partie de l'ouvrage se rapporte essentiellement aux travaux pratiques faits à l'École de pharmacie de Paris, pendant la première année d'études. Les exercices qui s'y trouvent exposés sont surtout propres à faire observer les propriétés des corps; ils sont choisis de manière à fournir la plus grande somme possible de connaissances théoriques et pratiques. Avec des détails qu'un chimiste quelque peu exercé trouverait évidemment beaucoup trop minutieux, mais qui sont reconnus utiles pour les débutants, on y rencontrera tous les renseignements nécessaires à la production et à la purification des substances chimiques les plus répandues. Les trois chapitres qui forment ce livre ont pour objet les *métalloïdes*, les *métaux* et les *substances organiques*.

Le LIVRE III est consacré à l'analyse chimique, c'est-à-dire aux travaux pratiques de la deuxième année d'études à l'École supérieure de pharmacie de Paris. L'analyse qualitative y occupe une place importante; les méthodes qui s'y trouvent développées, sont finalement résumées dans de nombreux tableaux dont l'ensemble constitue une clef dichotomique pour la détermination des bases et des acides, dans les sels isolés ou mélangés. Les recherches toxicologiques y sont aussi l'objet de certains développements. La partie qui se rapporte à l'analyse quantitative constitue un exposé des procédés d'analyse, soit par les pesées, soit par les volumes; les exemples ayant été choisis parmi les corps les plus importants, les principaux points de la chimie analytique s'y trouvent par suite examinés. Cependant, on s'est attaché surtout à exposer avec détails les méthodes pratiques ordinairement adoptées, et à mettre l'étudiant ayant suivi la série des exercices indiqués, en état d'appliquer régulièrement et avec précision l'un quelconque des procédés recommandés dans les ouvrages spéciaux.

Les éditeurs ont bien voulu faire exécuter spécialement pour le

présent ouvrage un très grand nombre de figures représentant les instruments ou indiquant les dispositions à donner aux appareils. Je dois leur adresser ici mes remerciements, ainsi qu'aux artistes qui m'ont prêté leur concours, et en particulier à MM. P. Charles et Blanadet.

En résumé, je n'ai voulu faire ni un traité de chimie, ni un traité d'analyse chimique. Me plaçant à un point de vue plus modeste, j'ai espéré que ce livre pourrait servir utilement de guide aux étudiants désireux de s'initier à la pratique de la chimie. Mon but sera atteint si je parviens à écarter de la route de quelques-uns d'entre eux les difficultés qui arrêtent trop souvent ceux que cette science a tout d'abord conquis, soit par les sujets de spéculation qu'elle fournit à l'esprit, soit par les résultats pratiques dont elle enrichit l'humanité.

E. JUNGFLEISCH.

Octobre 1885.

MANIPULATIONS DE CHIMIE

LIVRE PREMIER

INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS D'UN USAGE GÉNÉRAL

CHAPITRE PREMIER

POIDS ET MESURES

1.

DÉTERMINATION DES POIDS

1. Balances ; conditions de leur établissement. — Depuis Lavoisier, la détermination des poids étant reconnue indispensable dans les opérations chimiques, l'instrument le plus nécessaire au chimiste est la balance. Nous nous occuperons de celle-ci avec quelques détails.

La théorie de la balance doit être connue de tous ceux qui veulent faire un bon usage de cet instrument. Sans reproduire cette théorie qui se trouve dans les traités de mécanique et de physique, nous résumerons les conclusions auxquelles elle conduit.

Dans une *pesée*, l'égalité de poids est indiquée par l'horizontalité du fléau de la balance; une différence entre les poids incline le fléau vers le poids le plus fort, sans cependant faire chavirer l'instrument, et l'inclinaison est d'autant plus grande que cette différence est plus considérable. Parmi les conditions dans lesquelles une balance peut être établie, les unes influent sur son *exactitude*, les autres sur sa *sensibilité;* certaines agissent

à la fois sur les deux qualités. Ces conditions sont les suivantes :

1° *Le centre de gravité de la balance doit être situé au-dessous de l'axe de suspension, mais dans son voisinage immédiat.* — Si le centre de gravité est situé sur l'axe de suspension, l'équilibre de l'instrument non chargé persiste quelle que soit la position donnée au fléau ; de plus, la moindre différence entre les poids suspendus aux extrémités de celui-ci, le font trébucher complètement. Si le centre de gravité est au-dessus du point de suspension, l'équilibre existe seulement lorsque le fléau est horizontal ; une différence entre les poids, si faible qu'elle soit, fait chavirer entièrement la balance, la pesanteur de l'appareil l'entraînant dans le même sens que la charge la plus lourde. Si enfin le centre de gravité est au-dessous du point de suspension, la pesanteur agissant en sens contraire de la charge la plus lourde, un équilibre nouveau tend à s'établir dans le système sous l'action de ces deux forces : la surcharge écartant le fléau de l'horizontalité, éloigne le centre de gravité de sa position d'équilibre, tandis que la pesanteur de la balance tend à le ramener vers la position primitive. L'influence du poids de l'instrument augmente en même temps que l'éloignement du centre de gravité au-dessous de l'axe de suspension, c'est-à-dire en même temps que la longueur du bras de levier par lequel ce poids agit ; il résulte de là que la sensibilité varie en sens contraire de cet éloignement, une même différence de poids dans les charges dérangeant davantage le fléau de sa position horizontale lorsque le centre de gravité est plus voisin de l'axe. En fait, la sensibilité est inversement proportionnelle à la distance du centre de gravité au point de suspension.

2° *Les bras du fléau doivent être égaux en longueur et en poids.* — Cette condition est indispensable à l'exactitude de la balance, les leviers sur lesquels agissent les poids comparés devant être égaux. Elle exige que les deux bras soient absolument symétriques, le poids de la matière dont ils sont constitués, devant être répart de la même manière de chaque côté de l'axe de suspension. Ell exige encore que les bras soient construits des mêmes matériaux les variations de température ne devant pas modifier le rappor entre leurs longueurs. L'égalité de poids entre les plateaux es enfin nécessaire pour établir l'équilibre.

La sensibilité de la balance s'accroît proportionnellement à la longueur du fléau; l'allongement de ce dernier entraîne, en effet, l'augmentation du bras de levier sur lequel agit la différence de poids à apprécier.

3° *Le fléau doit être rigide.* — Toute flexion du fléau produit un abaissement de son centre de gravité et par suite, on vient de le voir, une diminution de la sensibilité.

4° *La balance doit être légère.* — La sensibilité est inversement proportionnelle au poids du fléau. Cela apparaît clairement par ce fait que pour une même différence de charge entre les deux plateaux, le mouvement de l'instrument est d'autant plus prononcé que la force antagoniste appliquée au centre de gravité est plus faible. Cette condition est en quelque sorte exclusive de la précédente; aussi l'habileté du constructeur consiste-t-elle particulièrement à donner une grande légèreté au fléau tout en lui conservant une force suffisante pour qu'il reste inflexible dans les limites de charge que doit porter la balance.

5° *Les modes de suspension des plateaux et du fléau doivent rendre très faibles les frottements qui accompagnent les mouvements de l'instrument.* — La sensibilité de la balance dépend beaucoup de cette circonstance. Les mouvements de rotation doivent s'effectuer dans un même plan vertical qui comprend le centre de gravité du système; les axes autour desquels se produisent ces mouvements doivent donc être perpendiculaires à ce plan. Toute force composante dirigée extérieurement au plan vertical précité, doit être évitée par les dispositions adoptées. C'est pour cette raison que les plateaux sont rendus facilement mobiles : leur centre de gravité doit toujours rester sur la verticale qui passe par leur point de suspension, quelle que soit la position donnée aux poids dont on les charge, le point de suspension étant défini l'intersection de l'axe de suspension avec le plan du mouvement de rotation.

6° *L'axe de suspension de la balance et ceux des plateaux doivent être dans un même plan.* — On démontre mathématiquement que si les points de suspension de la balance et des plateaux sont en ligne droite, la sensibilité est constante et indépendante de la charge.

En résumé, la théorie indique que pour rendre une balance sensible et exacte, l'artiste doit donner une grande longueur au

fléau, réduire autant que possible le poids du fléau sans lui enlever sa rigidité, faire les bras du fléau égaux en longueur et en poids, établir en ligne droite les points de suspension du fléau et des plateaux, et enfin placer le centre de gravité au-dessous du point de suspension du fléau, mais très près de ce point.

2. Balances ordinaires. — Pour les préparations, il est généralement inutile de faire usage d'instruments perfectionnés tels que ceux dont on se sert dans les analyses. Une *balance de Roberval* ou l'une des nombreuses balances du commerce qui procèdent du même principe (fig. 1), pourvu qu'elle soit susceptible

Fig. 1. — Balance de Roberval.

de peser jusqu'à 5 kilogrammes à 1 décigramme près, constitue avec une série de poids de 5 kilogrammes, un matériel suffisant dans presque tous les cas. Toute autre balance de même sensibilité peut être également employée, mais le système imaginé par Roberval présente l'avantage de laisser les plateaux libres de chaînes ou de tiges gênantes pour l'opérateur; de plus il abrite sous les plateaux les parties délicates de l'instrument.

On doit toujours vérifier au préalable, qu'en mettant sur les plateaux des poids égaux de part et d'autre, l'équilibre se maintient quels que soient ces poids, et qu'en faisant porter à l'instrument la charge maxima pour laquelle il a été construit, 5 kilogrammes par exemple, il se déplace sensiblement quand après avoir établi l'équilibre, on ajoute un poids de 1 décigramme sur l'un quelconque des plateaux.

Lorsqu'on veut, dans quelques expériences, opérer avec une plus grande précision, on se sert, même pour les préparations, d'un petit trébuchet d'analyse; on choisit l'un des plus simples parmi ceux dont il sera question plus loin (§ 10).

3. Pesée simple. — Tout le monde sait que si on charge avec des poids marqués l'un des plateaux d'une balance, il suffit en

suite de placer sur l'autre plateau une substance quelconque, en quantité telle que l'équilibre d'abord rompu se trouve rétabli, pour que la substance ainsi employée présente un poids égal à celui des poids marqués. On sait généralement aussi qu'un corps étant déposé sur l'un des plateaux, si on met des poids marqués sur l'autre plateau de façon à rétablir l'équilibre, la somme de ces poids marqués est égale au poids du corps. Il n'est donc pas nécessaire de nous arrêter sur l'emploi de la balance ordinaire pour effectuer la *pesée directe* ou *pesée simple*.

4. Double pesée. — Ce qui précède suppose nécessairement que la balance employée soit exacte, c'est-à-dire que des poids quelconques mais égaux, placés sur ses plateaux, ne dérangent jamais son équilibre. Or c'est là une condition que les balances ordinaires ne réalisent pas toujours, aussi est-il préférable d'abandonner la méthode des pesées directes généralement pratiquée en dehors des laboratoires, et de se servir exclusivement de la double pesée de Borda ou *pesée par substitution*. Celle-ci consiste à placer sur un plateau les poids marqués correspondant à la quantité de matière que l'on veut peser, à charger le second plateau avec un corps quelconque, jusqu'à ce que l'équilibre soit obtenu, puis à enlever les poids marqués et à les remplacer sur le même plateau par la matière à peser prise en quantité telle que l'équilibre soit rétabli. Quelle que soit l'inexactitude de la balance, quel que soit le système suivant lequel elle se trouve en équilibre, la matière s'y trouve substituée aux poids marqués et agit comme eux au point de vue de la pesanteur. La pesée est donc exacte. La *sensibilité* reste alors la seule condition à exiger de l'instrument.

5. Tare. — Il est nécessaire de ne jamais poser directement les substances à peser sur les plateaux de la balance ; on interpose, suivant les circonstances, soit du papier, soit un vase quelconque. Dans le premier cas, admissible seulement lorsqu'il s'agit de pesées grossières, il est commode de faire équilibre à la feuille de papier qui portera la matière pesée, en plaçant sur l'autre plateau une feuille semblable. Dans le second cas, on dépose avec le vase, sur l'un des plateaux, les poids qui correspondent à la quantité de matière que l'on se propose de peser : on établit ensuite l'équi-

libre en chargeant le second plateau avec une *tare*. Celle-ci
siste en une boîte de métal légère, dans laquelle on verse du pl
grenaillé, tenu en réserve dans une seconde boîte semblable
plomb de chasse est souvent employé malgré les inconvénient
sa forme sphérique, mais le plomb à bouteilles moulé irr
lièrement, ou mieux encore les flans provenant de la perfora
des plaques métalliques, sont préférables parce qu'ils rou
moins facilement. Cela fait, on enlève les poids du premier
teau et on introduit peu à peu la substance dans le vase en
rêtant au moment où l'équilibre se trouve rétabli. En opé
ainsi, on ne complique pas l'opération puisqu'il faut dans
les cas tenir compte du poids de vase, et on s'assure les avan
d'exactitude qui caractérisent la double pesée.

S'il s'agit de peser plusieurs substances qui doivent être m
gées, on tare d'abord avec le vase, des poids marqués formar
nombre de grammes au moins égal à la somme des pesées
cessives, puis, à chacune de celles-ci, on soustrait de ces p
marqués un nombre de grammes correspondant au poids de
des substances avec laquelle on rétablit ensuite l'équilibre.

6. Balances de précision. — Dans les analyses, il est n
saire d'opérer sur de très petites quantités de matière, il de
dès lors indispensable d'apprécier exactement des poids exc
vement faibles, ce qui entraîne l'usage d'instruments très
sibles. Un laboratoire possède au moins deux balances d
genre : l'une, la *balance d'analyse* proprement dite, est des
à peser jusqu'à 250 ou 300 grammes à un demi-milligra
près; l'autre, plus petite, appelée aussi *trébuchet*, perme
faire les pesées plus rapidement et avec la même approx
tion, mais ne peut porter que 70 à 80 grammes sur chaqu
teau. Les instruments bien construits indiquent avec netteté
qu'au dixième de milligramme.

7. *Balances d'analyse.* — Les balances d'analyse varient
leurs détails avec les constructeurs. Le modèle représenté
la figure 2 est très usité.

Le fléau *ff* a la forme d'un losange; il est évidé pour dimi
son poids; sa longueur atteint 40 centimètres. Il est susp
sur le tranchant d'un couteau d'acier *c* qui le traverse d'

en outre perpendiculairement à son plan et repose horizontalement sur une plaque dressée en agate polie; cette dernière est maintenue fixe sur un support qui, dans le modèle en question, est formé de deux colonnes creuses, s et s', reliées vers le haut par une pièce métallique, mais qui est souvent constitué par une seule colonne. Le fléau présente au-dessus de son point de suspension une tige verticale taraudée, sur laquelle se vissent un ou deux disques métalliques b que l'on peut élever ou abaisser par

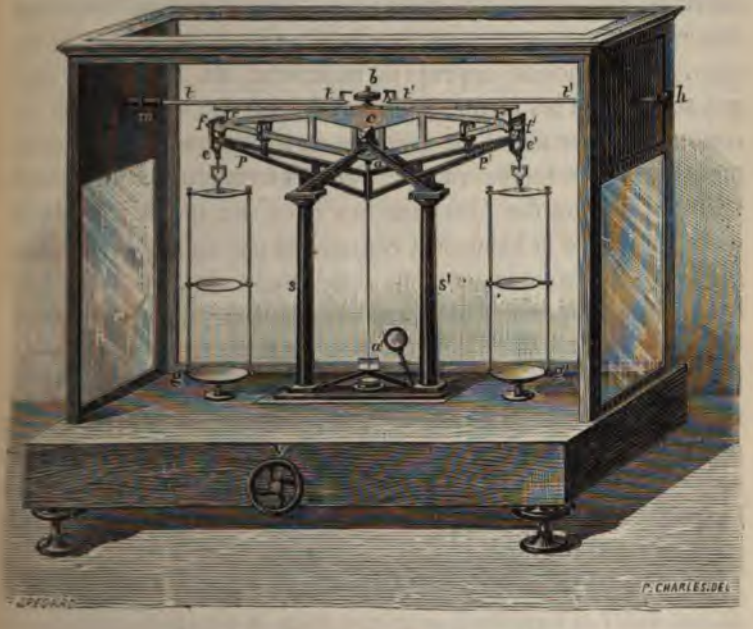


Fig. 2. — Balance d'analyse.

un mouvement de rotation; ces disques servent à élever ou à abaisser le centre de gravité du système. Les extrémités du fléau portent deux couteaux d'acier dont les tranchants, tournés vers le haut, ont été fixés à des distances égales de l'axe de suspension, parallèlement à ce dernier et dans le même plan. Quelquefois une vis permet de déplacer très légèrement l'un d'eux pour achever le réglage. Les plateaux g et g', de forme variable, sont suspendus par des anneaux et des crochets mobiles, à un étrier garni à l'intérieur et sur sa partie horizontale, d'un plan d'agate; ce dernier

repose sur le couteau qui termine le fléau. On obtient ainsi une grande mobilité du plateau dans tous les sens; de plus les mouvements se font avec des frottements excessivement faibles. La balance étant au repos, son fléau s'appuie vers ses extrémités sur les deux bras d'une traverse *pp'*, qui le maintient immobile, horizontal, et soulevé un peu au-dessus de la position dans laquelle le couteau central *c* vient au contact de son plan d'agate; dans ces conditions l'appareil peut rester inactif, ses plateaux peuvent être chargés et déchargés, sans que les secousses imprimées à l'instrument, soit par les trépidations du sol, soit par l'opérateur viennent émousser sur les plans d'agate le tranchant du couteau. Un dispositif approprié maintient de même les étriers qui supportent les plateaux, suspendus un peu au-dessus de leurs couteaux respectifs; il est solidaire de la traverse horizontale et se meut en même temps qu'elle. Par l'intermédiaire de tiges métalliques cachées dans les colonnes fixes, un mécanisme contenu dans le socle de la balance et commandé par un petit volant V, disposé en avant sous la main de l'opérateur, permet d'abaisser la traverse et d'amener doucement et simultanément les trois couteaux au contact des plans d'agate. La balance entre aussitôt en fonctionnement et une longue aiguille *aa'*, dont la pointe se meut devant un arc de cercle divisé, fait apprécier facilement l'amplitude des oscillations du fléau; une loupe est disposée pour observer simultanément les divisions du cercle et la pointe de l'aiguille. En soulevant la traverse *pp'*, l'instrument est immédiatement ramené au repos.

Le socle de la balance porte un niveau à bulle d'air qui permet de constater si l'appareil se trouve dans la position voulue, c'est-à-dire dans la position où les trois axes de rotation sont horizontaux; pour régler cette position, le socle est muni de vis de calage.

L'extrême mobilité des plateaux est une cause de retard dans les pesées, ces plateaux prenant des mouvements oscillatoires qui troublent ceux du fléau; on arrête les oscillations par un pinceau de blaireau dont la pointe vient frotter le dessous de chaque plateau jusqu'au moment où la balance va entrer en fonctionnement et disparaît ensuite. La manœuvre des pinceaux se fait sans exiger l'attention de l'opérateur, par l'action du mécanisme caché dans le socle et obéissant au volant V.

Cette balance, très sensible et en même temps suffisamment r

buste, ne présente qu'un seul inconvénient : la longueur de son fléau entraine une certaine lenteur dans ses oscillations. On peut, il est vrai, diminuer beaucoup cette lenteur et par suite la durée des pesées, en amoindrissant un peu la sensibilité par l'abaissement du centre de gravité au moyen des disques mobiles *b*.

8. *Cavaliers.* — Les difficultés inhérentes au maniement des plus petites divisions du gramme, les dixièmes de milligramme et même les milligrammes, ont fait imaginer un système particulier pour la pesée des poids les plus faibles. Une règle horizontale *rr'* très légère, en aluminium, est fixée sur le fléau parallèlement à son axe (fig. 2); elle est divisée sur le dessus de chaque bras en dix parties égales : un poids de 1 milligramme placé sur la 10e division, à l'extrémité du fléau, agit comme s'il était mis dans le plateau; mais si on le place sur la 5e division, agissant sur un bras de levier moitié plus court, il produit un effet moitié moindre, c'est-à-dire le même effet qu'un poids de 5 dixièmes de milligramme mis dans le plateau. De même, ce poids de 1 milligramme superposé à l'une quelconque des divisions de la règle, agit comme un nombre de dixièmes de milligramme égal à celui du numéro de la division, mis dans le plateau. Tel est le principe d'un perfectionnement dont les avantages pratiques sont intéressants. On conçoit, en effet, que l'usage des milligrammes puisse être remplacé de même par un poids de 1 centigramme qu'on fait mouvoir sur la règle divisée, comme il vient d'être dit pour la pesée des dixièmes de milligramme. La règle étant très étroite, il ne serait pas commode de déposer sur elle les poids ordinaires; on se sert donc de poids spéciaux auxquels on donne le nom de *cavaliers*, leur forme particulière (fig. 3) permettant de les *mettre à cheval* sur la règle. Ces poids s'obtiennent en coupant un fil fin de platine ou d'aluminium, pesant précisément 1 milligramme ou 1 centigramme, et en lui donnant la forme représentée. Ce qui procure à la *balance à cavaliers* un intérêt pratique réel, c'est surtout le procédé mis en usage pour mouvoir sur la règle ces poids spéciaux. La cage qui entoure l'instrument (fig. 2) porte deux tiges, *tt* et *t't'*, mobiles à frottement doux dans une monture élastique *m*, terminées au dehors de la cage par un bouton de manœuvre *h* et au dedans par un crochet en forme de Z: en introduisant dans la boucle du cavalier la pointe de ce crochet, et en tournant la tige autour de son axe, on soulève le poids; faisant mouvoir ensuite la tige suivant son axe, on amène le cavalier devant une division voulue de la règle d'aluminium et on l'y dépose par un mouvement de rotation inverse du précédent.

FIG. 3.
Cavalier.

9. *Balances à courts fléaux.* — Depuis quelques années on construit des balances à fléaux courts (M. Mendeleef) qui permettent de peser plus rapidement qu'avec les balances à fléaux longs, l'amplitude et par suite la durée de leurs oscillations étant moindres. D'après ce qui a été rappelé plus haut des conditions d'établissement d'une balance (§ 1), on sait que plusieurs facteurs concourent à donner à cet instrument sa sensibilité; le problème est,

en quelque sorte, indéterminé. Les constructeurs peuvent do
sacrifier partiellement l'un des facteurs, la longueur du fléau p
sauf à compenser plus ou moins la perte ainsi faite, par les
prennent pour augmenter les autres facteurs. D'ailleurs ces a
ont été rendus possibles par la perfection à laquelle on atteint
dans l'exécution. On a donc institué ainsi des modèles nombreux
faut pas perdre de vue, et la théorie mathématique de la bal
nettement, que la rapidité due au raccourcissement du fléau n
qu'aux dépens d'une partie de la sensibilité possible. Ce qui im
ment, il est vrai, c'est que cette sensibilité reste suffisante; o
aisément ce résultat dans la pratique.

10. *Trébuchets.* — Les trébuchets sont construits
mêmes principes, mais plus simplement (fig. 4). C'est

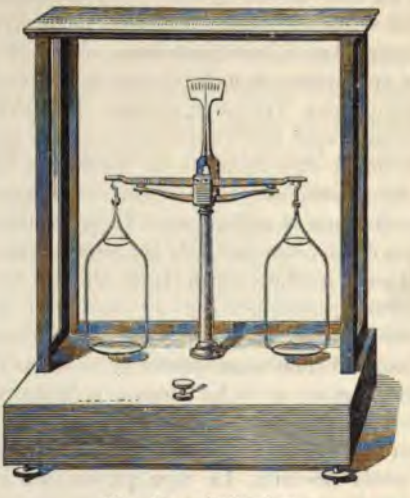


FIG. 4. — Trébuchet.

surtout qu'il est avantageux de rechercher un fonct
rapide que les conditions limitées de leur emploi re
facile à réaliser.

11. CONSERVATION DES BALANCES. — Les pièces méta
constituent les balances, s'altèrent rapidement sous l'in
vapeurs diverses répandues dans l'atmosphère du l
On les protège en recouvrant les instruments de ca
(fig. 2 et fig. 4), munies de portes qu'on ouvre au mo
pesée. Ces cages ont d'ailleurs l'avantage de soustraire l

aux courants d'air qui troubleraient les pesées. Pour maintenir sèche leur atmosphère intérieure, on y place des vases contenant des substances avides d'humidité, principalement du chlorure de calcium desséché, ainsi qu'une matière alcaline, l'hydrate de potasse fondu par exemple, qui absorbe en même temps les vapeurs acides; la chaux, donnant en s'hydratant une poussière légère qui se répand facilement, doit être proscrite. On renouvelle ces substances lorsqu'elles cessent d'agir. Pour cet usage, le chlorure de calcium et la potasse se mettent dans des vases à compartiments de forme spéciale (fig. 5); les liqueurs que ces composés donnent en s'hydratant s'écoulent à la partie inférieure et dégagent ainsi les portions solides encore actives, retenues dans le compartiment supérieur; dans un vase plat, ces liqueurs ne tardent pas à recouvrir les matières desséchantes et à les rendre inertes.

FIG. 5.
Vase à chlorure de calcium.

12 Dans la plupart des laboratoires, on réserve pour les balances de précision, une pièce particulière où ne se fait aucune opération susceptible de produire des vapeurs.

Les parties de la balance qu'il importe le plus de conserver intactes sont évidemment les couteaux. Aussi remplace-t-on souvent ceux d'acier qui se rouillent et s'émoussent facilement, par des couteaux d'agate qui sont inaltérables et beaucoup plus durs. On peut empêcher toute détérioration des autres pièces métalliques par la dorure galvanique, en ayant soin de ne pas excepter de cette opération les têtes de vis en acier: cette précaution, relativement peu coûteuse, permet de conserver une balance à couteaux d'agate indéfiniment intacte, alors même qu'on est obligé de la placer dans un local peu convenable.

13. ESSAI D'UNE BALANCE. — Une balance de précision doit satisfaire aux essais suivants :

Tout d'abord, si les plateaux ne sont pas équilibrés, ce qui, on le verra plus loin (§ 17), présente peu d'inconvénients, on ajoute préalablement à celui qui est le moins lourd une charge suffisante pour établir l'équilibre; cette charge sera laissée en place pendant tous les essais.

Le fléau étant mis en liberté puis arrêté, à plusieurs reprises, la partie mobile de l'appareil ne subit pas de choc; aucune secousse et aucun frottement du mécanisme n'appliquant au fléau une force perturbatrice de l'action de la pesanteur, il reste immobile. Si on imprime un léger mou-

vement d'oscillation à l'appareil rendu libre, l'amplitude des oscillations est égale de part et d'autre et ne diminue qu'avec lenteur. Finalement, l'aiguille revient prendre sa position d'équilibre en face du zéro de la graduation. Cette épreuve doit être répétée plusieurs fois.

En mettant un poids de 50 grammes sur un des plateaux, puis en établissant l'équilibre avec une tare placée sur l'autre, le mécanisme qui met en liberté le fléau, continue à fonctionner sans communiquer aucun mouvement à ce lui-ci, ni par frottement, ni par choc. De plus, si on ajoute sur l'un des plateaux un poids très faible, 1 milligramme ou 1 demi-milligramme par exemple, le fléau se déplace notablement. Une bonne balance indique ainsi très nettement 1 dixième de milligramme par un écart bien marqué de l'aiguille. Enfin, si on transporte le poids de 50 grammes du premier plateau sur le second, en reportant à sa place la tare qui lui faisait équilibre, cet équilibre subsiste lorsque les bras du fléau sont égaux.

Un essai semblable, fait en mettant sur un plateau la charge maximum que peut porter la balance, et en équilibrant avec une tare, puis en déposant sur l'un des plateaux le poids minimum que l'instrument est destiné à indiquer dans ces conditions, ne doit pas donner un déplacement de l'aiguille beaucoup moindre que lorsqu'on agit de même avec une charge plus faible.

14. Poids. — Pour les balances communes les poids ordinaires du commerce suffisent, mais en analyse il est indispensable de faire usage de poids spéciaux, très exactement ajustés. Une série de poids partant de 100 grammes et diminuant jusqu'au milligramme, répond à peu près à tous les besoins. Jusqu'au gramme, ces poids sont en laiton, de forme cylindrique, et portent à la partie supérieure un bouton vissé qui permet de les saisir; les charges destinées à leur ajustement sont placées dans une cavité que ferme la vis du bouton. Les divisions du gramme sont en platine; elles sont formées par des feuilles de métal laminé, découpées en fragments carrés et portant une marque estampée, indicatrice de leur poids. Tous les poids se renferment dans une boîte appropriée (fig. 6), où ils sont rangés par ordre de pesanteur décroissante; leurs cases ont des grandeurs et des formes variables, permettant de distinguer le poids qui doit se ranger dans chacune d'elles.

Les poids de précision ne doivent jamais être touchés avec les doigts, l'humidité ne tardant pas à les altérer; on les manie avec une petite pince à ressorts qui trouve place avec eux dans la boîte; on saisit les poids cylindriques par leur bouton et les poids plats par l'un de leurs angles que l'on a relevé légèrement à cet effet.

évite l'altération des poids de laiton en les dorant galvani-ent ou en les platinant. On se sert aussi de divisions du me en laiton, mais ces poids sont peu recommandables à de la facilité avec laquelle ils s'oxydent; à défaut du platine inium doit être préféré.

Essai des poids. — Les poids fournis par les bons constructeurs sont lement exacts à un dixième de milligramme près. Leur vérification pendant toujours utile, particulièrement pour les petites divisions. omment on fait cette vérification :

lace un des poids de la série, celui de 2 grammes par exemple, sur s plateaux et, à l'aide d'une tare mise sur l'autre plateau, on établit ibre. On enlève alors ce poids et on le remplace à diverses reprises

Fig. 6. — Boîte de poids.

groupe de poids plus faibles dont la somme forme également mes, en variant toutes les fois les manières de composer cette somme. ploie un autre poids de 2 grammes, ou bien deux poids de 1 gramme, n encore un poids de 1 gramme avec un poids de 50 centigrammes, ds de 20 centigrammes, deux poids de 10 centigrammes, un poids de grammes, un poids de 2 milligrammes, deux poids de 1 milligramme poids de 1 demi-milligramme, etc. En effectuant ces substitutions, bre subsiste dans tous les cas si les poids sont exacts; tout au moins observée ne doit-elle pas atteindre un dixième de milligramme. On le même avec tous les poids de laiton, en faisant intervenir dans les res, tantôt des poids égaux, tantôt un ensemble de leurs divisions.

onstate ainsi que tous les poids présentent entre eux les relations , ce qui est le plus important. Il reste à savoir si la valeur de l'unité, dire du gramme, est bien conforme au gramme normal; cela n'est nt indispensable pour les analyses courantes, les poids relatifs étant

ce qu'il importe surtout d'établir. La comparaison de l'un quelconque des poids de la série avec un poids étalon de même valeur est au contraire indispensable lorsqu'on doit faire intervenir les conversions de volumes en poids ou réciproquement (§ 24), la relation du gramme et du centimètre cube devant être alors maintenue exactement; or ces conversions se présentent assez fréquemment pour les liquides et pour les gaz.

16. Pesées précises. — La balance doit être installée dans un local à température uniforme, hors de l'atteinte des rayonnements du soleil ou des appareils de chauffage. La tablette sur laquelle elle repose, doit être dans les meilleures conditions de stabilité et à l'abri des trépidations; une planche très épaisse, ou mieux encore une dalle de pierre, scellée dans un gros mur, sont d'excellents supports; l'instrument s'y trouve maintenu par les vis de calage dans la position où les axes de rotation sont horizontaux, ce qui est indiqué par la bulle d'air du niveau. La balance est d'ailleurs placée à une hauteur convenable pour que l'opérateur puisse peser commodément étant assis en face d'elle.

Quelle que soit la méthode suivie lors des pesées, il est quelques principes desquels on ne saurait se départir sans mettre rapidement la balance hors d'usage. Ce sont les suivants : 1° *on ne fait aucun mouvement sur la balance*, tel que poser ou enlever le corps à peser, les tares ou les poids si faibles qu'ils soient, déplacer le cavalier, etc., *sans la mettre préalablement au repos;* 2° *on ne place jamais sur les plateaux un corps autre que les poids, sans interposer un vase de verre ou de metal dont on tiendra compte dans la pesée;* 3° *les substances émettant des vapeurs capables d'attaquer les matériaux dont la balance est construite, ne sont pesées que dans des vases fermés et tarés.*

17. Lorsque la balance est à la fois sensible et exacte, lorsque ses plateaux sont bien équilibrés, on peut employer la pesée directe (§ 3); toutefois cette pratique ne saurait être recommandée puisqu'elle suppose la perfection permanente de l'instrument. Aussi se sert-on à peu près exclusivement de la double pesée dont nous avons dit les avantages (§ 4), mais on l'applique de diverses manières. Nous indiquerons seulement la marche suivante qui répond à tous les besoins et qui, en évitant de faire des tares nombreuses, économise beaucoup de temps; c'est à elle que s'applique plus spécialement le nom de *pesée par substitution*.

Elle consiste à placer sur le plateau de droite un poids suffisamment grand pour qu'on n'ait pas à en peser de plus considérable pendant toute la série des expériences, mais ne chargeant cependant pas la balance plus qu'il ne convient, soit un poids de 100 grammes. Sur le plateau de gauche, on ajuste une tare (§ 5) faisant exactement équilibre à ce poids. Cette tare, destinée à servir à peu près indéfiniment, pourra être faite dans un flacon bouché et numéroté; elle restera ainsi invariable. Dans ces conditions, si sur le plateau de droite on place un objet à peser et s'il faut ensuite, pour établir l'équilibre, lui ajouter un poids déterminé, soit 30 grammes, cet objet pèse exactement 100 — 30 grammes, soit 70 grammes. Une seule opération donne ainsi une pesée exacte, sans qu'il soit nécessaire de faire la tare pour chaque expérience. De plus, la charge de la balance demeurant constante, il en est de même de sa sensibilité. Avant toute pesée ultérieure, on devra vérifier que l'équilibre subsiste entre la tare que l'on conserve et un poids de 100 grammes; cette précaution est absolument indispensable lorsque plusieurs personnes font alternativement usage de la balance.

La plus simple de toutes les tares, comme la plus facile à retrouver toujours constante, est évidemment un poids marqué; lorsqu'on l'emploie, on commence par déterminer la somme de poids qui, placée sur le plateau de droite, lui fait équilibre, puis c'est de cette somme et non plus d'un chiffre rond, comme il vient d'être dit, que l'on part pour calculer par différence la pesée.

18. Il est commode d'avoir quelques vases de verre ou de métal, pesés à l'avance, que l'on distingue par des numéros. On évite ainsi de refaire constamment la tare des vases employés dans les pesées, une simple vérification qu'on fait sans tâtonnements, permettant de constater que leur poids ne s'est pas modifié par un accident quelconque. Veut-on peser un poids déterminé d'une substance? on dépose sur le plateau de droite un de ces vases, puis, à côté de lui, un ensemble de poids qui, additionné au sien, forme la différence entre les 100 grammes faisant équilibre à la tare et le poids de substance à peser; il ne reste plus alors qu'à mettre dans le vase une quantité de cette substance convenable pour établir l'équilibre.

19. Pour effectuer la pesée, après chaque addition ou soustraction d'un poids, on met le fléau en liberté et on observe les oscillations. La pesée est exacte lorsque les déplacements de l'aiguille sont symétriques par rapport au point zéro. Sinon, après

avoir fixé le fléau, on charge ou on décharge le plateau de droite suivant que le maximum d'amplitude est à droite ou à gauche.

D'ailleurs, si on veut peser vite, il faut suivre une méthode régulière et constante dans l'usage des poids et non essayer un peu au hasard ceux de ces poids que l'on juge les plus voisins de la vérité. L'objet étant sur le plateau de droite, on dépose à côté de lui un poids que l'on estime être immédiatement supérieur à celui qui serait nécessaire pour parfaire 100 grammes ; on constate que le poids de 50 grammes, par exemple, est trop lourd ; on le remplace par le poids immédiatement inférieur, celui de 20 grammes, qui se trouve, je suppose, trop faible ; on ajoute le poids suivant, 10 grammes, puis celui de 5 grammes, qui est trop fort ; on substitue à ce dernier celui qui le suit, soit 2 grammes, lequel est insuffisant ; on en ajoute alors un second semblable, puis un poids de 1 gramme. Ce dernier seulement formant un poids total trop fort, on l'enlève. Il est dès lors certain que la somme des poids à employer est supérieure à $20 + 10 + 2 + 2 = 34$ grammes, mais inférieure à 35 grammes. On opère ensuite pour les décigrammes comme on l'a fait pour les grammes eux-mêmes, puis pour les centigrammes, puis pour les milligrammes et enfin pour les fractions de milligramme, en se servant ou non des cavaliers (§ 8) pour ces deux dernières subdivisions. En résumé, pour chaque groupe de poids, on va en resserrant constamment les limites entre lesquelles se trouve compris le poids cherché. Ce procédé, qui paraît souvent long aux commençants, est en réalité le plus rapide.

Les derniers essais d'équilibre portant sur les poids les plus faibles, ne doivent être faits que dans la cage de la balance maintenue fermée, afin d'éviter les pertubations dues aux courants d'air.

20. Notation des pesées. — L'équilibre étant obtenu, il faut *reconnaître et noter les poids* qui le produisent. Ici encore, une méthode régulière, que l'on suit invariablement, permet seule d'éviter des erreurs capables d'entraîner la perte de longues opérations. La somme des poids ne doit pas être faite une seule fois. La boîte contenant des cases d'une grandeur particulière pour chaque sorte de poids, on commence par compter les poids qui sont sur la balance, en observant les cases restées vides. Après

avoir noté le résultat, on enlève les poids du plateau pour les transporter sur un objet plan, tel que la lame de glace dont on recouvre les poids carrés dans la boîte, et là on les compte à nouveau; ils ne sont replacés dans leurs cases qu'après constatation de l'identité des deux résultats. On fait parfois la seconde supputation en remettant les poids à leurs places, mais cette pratique n'est pas satisfaisante; si l'on s'aperçoit d'une différence entre les résultats alors que les poids sont replacés, pour décider entre les deux nombres, il est nécessaire de recommencer la pesée.

21. La notation méthodique des chiffres fournis par la pesée doit être également recommandée. Elle permet de retrouver longtemps après, sur le *cahier d'analyses*, comment un résultat a été obtenu, d'utiliser plus tard des chiffres délaissés à l'origine, de reconnaître facilement les erreurs dans les calculs, et surtout de simplifier beaucoup ces derniers. En principe, un nombre à retrancher d'un autre doit être écrit au-dessous de celui-ci. Il est avantageux de n'écrire les pesées que sur le recto des feuilles du cahier, réservant le verso de la feuille précédente pour les calculs. On met le résultat final bien en évidence, de façon qu'on le trouve facilement. Nous donnerons ici deux exemples de notation d'analyses qui tiendront lieu de toute autre explication.

1.

Dosage de l'*acide sulfurique*, $S^2H^2O^8$, dans le *sulfate de soude* n° 133 (1).

Verres de montre M vides.....	50 gr.	—	23,612
» pleins.....	»	—	23,195
Matière.....			0,417
Creuset Pt n° 2 avec couvercle, vide..	50 gr.	—	5,630
» » plein .	»	—	5,327
			0,303
Cendres du filtre.....			0,002
Sulfate de baryte.....			0,301

Trouvé :	$S^2H^2O^8$.....	30,36	p. 100
Théorie :	» dans $S^2Na^2O^8 + 10H^2O^2$..	30,43	»

(1) Ce chiffre correspond à une indication du livre d'expériences et fait connaître l'origine de la substance analysée.

2.

Analyse élémentaire de la *matière organique* n° 80.

Verres de montre N vides.....	Tare B	— 43,6
» pleins.....	»	— 43,3
Matière.....		0,3
Tube à eau avant.....	Tare B	— 21,4
» après.....	»	— 21,2
Eau.....		0,1
Tube de Liebig avant.....	Tare B	— 6,7
» après.....	»	— 5,7
C^2O^4.....		1,0
Tube KHO^2 fondu avant.....	Tare B	— 30,1
» » après.....	»	— 30,1
C^2O^4.....		0,0
C^2O^4 total.....		1,0

	Trouvé :	Théorie : C^{28}
Carbone	94,21.....	94,
Hydrogène	5,70.....	5,
	99,91	100,

22. Dans le plus grand nombre des recherches analy n'a pas besoin de tenir compte de l'erreur due à l'a pendant les pesées des corps solides ou liquides, la l'air étant très faible par rapport à celle de ces corps les quantités sur lesquelles on agit étant très petites nous arrêterons pas ici sur les corrections à faire d contraire; elles sont développées par la plupart des physique (voy. aussi § 31).

23. ÉTAT DU CORPS PESÉ. — Les substances suscept sorber facilement la vapeur d'eau atmosphérique, ainsi qui émettent des vapeurs à la température ordinaire, d pesées en vases clos. Lorsqu'elles sont solides, on l

entre deux verres de montre (fig. 7) dont les bords rodés s'appliquent exactement l'un sur l'autre et qui sont maintenus par une feuille de laiton percée de deux fentes parallèles; on les pèse également dans un petit tube de verre, fermé à la lampe à une extrémité et bouché à l'autre soit par un bouchon, soit par un second tube fermé, un peu plus large que le premier, recouvrant celui-ci et formant avec lui une sorte d'étui. Quand il s'agit de liquides, on les introduit dans une petite ampoule en verre soufflé ou dans tout autre vase clos et approprié à la nature de l'opération que l'on se propose de faire.

FIG. 7.
Verres de montre.

Un objet ne doit être pesé que lorsqu'il se trouve à la température de la cage de la balance. S'il est plus chaud, il dilate l'air qui le touche et celui-ci prend un mouvement ascensionnel qui soulève le plateau. S'il est plus froid, une perturbation en sens contraire se produit.

Pour éviter les erreurs dues à l'humidité atmosphérique qui se fixe inégalement sur les objets, on laisse ceux-ci prendre la température ambiante dans une enceinte desséchée (voy. chap. IX, *Dessiccation*) et on maintient constamment sèche (§ 11) l'atmosphère de la cage de la balance où on les transporte au moment de la pesée.

24. SUBSTITUTION DU MESURAGE DES VOLUMES A LA PESÉE. — La simplicité de la relation qui existe entre le volume V d'un corps, son poids P et sa densité D, fait que pour les liquides usuels dont la densité est bien connue, on remplace fréquemment la pesée par le mesurage du volume. On sait, en effet, que le poids d'un corps est égal à son volume multiplié par sa densité, $P = VD$; on sait encore que le même fait peut s'exprimer en disant que le volume d'un corps est égal à son poids divisé par sa densité :

$$V = \frac{P}{D},$$

la seconde formule étant une transformation de la première. Il résulte de là que lorsqu'il s'agit d'opérer sur le poids P d'un liquide dont la densité est connue, on peut, au lieu de peser ce

liquide, en mesurer un nombre de centimètres cubes V, égal au quotient du nombre de grammes P par la densité D.

Supposons, par exemple, que l'on ait à employer 1000 grammes d'acide azotique ordinaire de densité 1,383, le quotient de 1000 par 1,383 étant 723, il suffira de mesurer 723 centimètres cubes de cet acide azotique pour en avoir 1000 grammes.

25. Densités. — A la détermination des poids se rattache celle des densités; or ces dernières importent à la caractéristique des substances chimiques.

Les méthodes qui permettent de prendre la densité des corps sont décrites dans les traités de physique; nous ne les rapporterons pas ici. Nous dirons seulement qu'on doit disposer dans un laboratoire de quelques flacons à densités pour solides et liquides, ainsi que d'aréomètres à volume variable. Parmi ces derniers, les plus indispensables sont les *densimètres*. Un densimètre applicable aux liquides plus denses que l'eau, et un autre applicable aux liquides moins denses, suffisent pour les déterminations approchées; mais si on désire une précision plus grande, on doit disposer d'une suite d'instruments très sensibles, à tiges très fines, fonctionnant chacun entre des densités peu écartées, et capables cependant, par leur ensemble, d'indiquer toutes les densités comprises entre 0,70 et 1,85, c'est-à-dire celles de la généralité des liquides usuels. On se sert fréquemment aussi de l'*alcoomètre centésimal* de Gay-Lussac ainsi que des *aréomètres de Baumé;* toutefois ces instruments ne sont nullement indispensables. On trouvera à la fin de l'ouvrage des tables indiquant les correspondances de leurs indications avec celles des densimètres et permettant, par conséquent, de leur substituer ces derniers. Les densimètres sensibles, en série complète, remplacent mieux encore cette multitude d'instruments spéciaux que l'on préconise parfois, tels que les *pèse-vinaigre*, *pèse-huile*, *pèse-urine*, *pèse-lait*, *pèse-éthers*, *pèse-sirops*, etc., le seul prétexte donné à l'existence de ces appareils, étant leur sensibilité entre les limites étroites où sont le plus souvent comprises les densités du vinaigre, de l'huile, de l'urine, du lait, des éthers, des sirops, etc.

2.

DÉTERMINATION DES VOLUMES

26. MESURAGE DES LIQUIDES. — Pour les liquides, les indications relatives aux quantités, sont parfois fournies en volume ; en outre, on vient de voir (§ 24) qu'il est souvent possible de substituer la mesure de leur volume à leur pesée. Le mesurage s'effectue alors au moyen de vases de verre *jaugés* ou *divisés* qui, depuis Descroizilles, sont en outre fort employés en analyse volumétrique. Les gaz, comme les liquides, sont mesurés par volumes, mais leur maniement et par suite leur mesurage, présentent des particularités qui nous font renvoyer à un chapitre spécial ce qui touche à la manipulation de ces fluides (voy. chap. XIV).

Quand le liquide mouille le verre, il est nécessaire de distinguer comment le vase mesureur a été construit. Il n'y a pas identité, en effet, entre le volume du liquide qui s'y trouve et celui qui s'écoule quand on vient à le vider, une notable proportion de la substance restant, dans le second cas, fixée au verre par capillarité. Cette proportion est trop considérable pour qu'il soit possible de la négliger. On dispose donc certains vases pour contenir un volume donné de liquide, et d'autres pour fournir ce volume de liquide lorsqu'on les vide d'une manière déterminée.

Le même fait rend impraticable le mesurage des liquides visqueux, à moins que ceux-ci ne doivent être ensuite mélangés à d'autres liquides avec lesquels le vase mesureur puisse être lavé.

On doit d'ailleurs distinguer les instruments *jaugés* qui sont destinés à mesurer une quantité fixe de liquide, des instruments *gradués* qui permettent d'en mesurer des quantités variables. Nous parlerons d'abord des premiers.

27. VASES JAUGÉS. — On désigne sous le nom de vases jaugés des récipients de verre, de formes diverses, contenant, lorsqu'ils sont remplis jusqu'à un point de repère déterminé, un volume exactement connu de liquide. Le point de repère est d'ordinaire une ligne de niveau, gravée sur le verre à l'acide fluorhydrique ou au diamant. Cette ligne se trouve comprise dans le plan de la

surface du liquide, lorsque le vase contient le volume précis pour lequel il a été jaugé; regardée horizontalement, elle se confond avec cette surface. Quand la section du vase au niveau du liquide est petite, la capillarité intervient pour donner à la surface la forme d'un ménisque concave; le plan horizontal passant par la ligne de jauge doit alors être tangent au ménisque.

Les *vases jaugés par remplissage* ainsi construits, contiennent donc un volume exactement connu de matière, mais laissent écouler quand on les vide, un volume moindre que celui pour lequel a été tracée la ligne de jauge.

D'ordinaire, on grave dans le voisinage du trait de jauge quelques caractères indiquant le volume auquel il correspond.

L'erreur faite en mesurant avec un vase de ce genre dépend de

Fig. 8. — Éprouvette jaugée.

Fig. 9. — Carafe jaugée.

diverses circonstances. Elle est notamment proportionnelle à la surface du liquide, les écarts dans l'observation des niveaux étant à peu près indépendants du diamètre du vase ; il est donc nécessaire de choisir des vases dans lesquels l'étendue de cette surface soit faible. Les plus employés sont les éprouvettes cylindriques (fig. 8) et surtout les fioles à fond plat ou les carafes (fig. 9) : le niveau du liquide se trouvant compris dans le col étroit de ces dernières, leur forme est particulièrement favorable.

28. Vérification d'un vase jaugé. — Une série de carafes ou de fioles jaugées de 2 litres, de 1 litre et des divisions du litre jusqu'à 100 et même 50 centimètres cubes, est d'un usage fréquent. On trouve dans le commerce les différentes pièces qui la composent; toutefois l'exactitude de leur jaugeage laissant souvent à désirer, il est nécessaire de les vérifier avant d'en faire

usage. La vérification se fait par des pesées pour lesquelles on se sert de balances d'autant plus sensibles qu'on recherche une plus grande approximation; toutefois on ne doit pas oublier que la précision avec laquelle on peut apprécier directement la coïncidence du trait de jauge et de la surface liquide est assez limitée.

On place sur le plateau d'une balance le vase à vérifier, parfaitement propre et sec, avec des poids formant un nombre de grammes égal à celui des centimètres cubes qu'il doit contenir, avec 250 grammes par exemple, s'il s'agit de contrôler la contenance d'un vase de 250 centimètres cubes. On fait ensuite l'équilibre avec une tare placée sur le second plateau. Enlevant alors les poids du premier plateau, on verse dans le vase de l'eau distillée froide jusqu'à rétablissement de l'équilibre, en ayant soin de ne laisser échapper aucune gouttelette liquide au dehors du vase ou sur le plateau : 1 gramme d'eau, à des températures peu éloignées de 4°, occupant sensiblement 1 centimètre cube, le niveau du liquide doit correspondre au trait de jauge, si le volume du vase a été marqué exactement. On peut d'ailleurs apprécier l'erreur faite par le constructeur, en remplissant le vase d'eau jusqu'au trait et en déterminant les poids à ajouter pour rétablir l'équilibre, soit sur le premier plateau, soit sur le second, suivant que le volume marqué est trop faible ou trop fort.

29. *Jaugeage d'un vase.* — Si, au lieu de vérifier un vase déjà jaugé, on veut en jauger un directement, on opère d'une manière analogue. On choisit d'abord un vase de grandeur convenable; pour cela, on verse dans ceux que l'on essaye un poids d'eau pesé grossièrement et correspondant au volume voulu: le niveau doit arriver dans le col, mais au-dessous de la moitié de sa hauteur. On met ce vase *sec* et propre sur le plateau de la balance avec un nombre de grammes égal à celui des centimètres cubes qu'il doit mesurer, puis on fait la tare; on enlève alors les poids marqués et on verse de l'eau dans le vase avec les précautions nécessaires, jusqu'à rétablissement de l'équilibre. On porte le vase sur une table horizontale, on colle sur son goulot une bande de papier étroite et verticale, marquée d'un trait à l'encre que l'on fait coïncider exactement avec le niveau du liquide; un rayon visuel horizontal, dirigé tangentiellement à la partie inférieure du ménisque, doit rencontrer ce trait. Après dessiccation et fixation du papier, on vide le liquide intérieur, et il ne reste plus qu'à tracer à la hauteur du trait, une ligne de niveau sur toute la circonférence du col. On grave cette ligne, soit avec l'acide fluorhydrique (§ 176), soit avec un diamant à écrire (§ 175), et on marque au-dessus d'elle, par quelques caractères, le volume auquel elle correspond. Cette ligne circulaire est difficile à tracer bien régulièrement sans le secours d'un tour.

30. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — La température agit d'une manière sensible pour troubler l'exactitude du mesurage des liquides. Il est évident que la matière du vase étant dilatable, le volume n'est fixé avec précision que pour la température

à laquelle le vase a été construit. De plus, si l'erreur sur le v
tient exclusivement à la dilatation du contenant, l'erreur
quantité dépend aussi de la dilatation du liquide. Toutefois
beaucoup d'analyses volumétriques et surtout lorsqu'il s'
déterminer les proportions des réactifs à employer dan
opération, l'influence de la température peut être négligée
écarts ne sont pas considérables.

31. Pour être exact, on devrait opérer le jaugeage, la vérificati
mesurage à 4°,07, puisque c'est à cette température seulement que l
mètre cube d'eau pèse 1 gramme. De plus, les pesées étant faites da
celui-ci intervient aussi pour fausser les résultats. Il est facile d'ap
l'importance des erreurs commises.

Celle qui est due à la dilatation de l'eau est bien connue. Le tableau
(M. Rosetti) indique les volumes occupés à diverses températures
masse d'eau mesurant exactement 1 litre à 4°,07, ainsi que les dens
l'eau aux mêmes températures, celle de ce liquide à 4°,07 étant pri
unité.

Températures.	Densités.	Volumes.	Températures.	Densités.	Volu
4°,07	1,0000000	1,0000000	17°	0,99884	1,00
5	0,9999939	1,0000061	18	0,99866	1,00
6	0,9999727	1,0000273	19	0,99847	1,00
7	0,9999380	1,0000620	20	0,99826	1,00
8	0,9998910	1,0001090	21	0,99805	1,00
9	0,99982	1,00018	22	0,99782	1,00
10	0,99975	1,00025	23	0,99759	1,00
11	0,99965	1,00035	24	0,99735	1,00
12	0,99955	1,00045	25	0,99711	1,00
13	0,99944	1,00056	26	0,99686	1,00
14	0,99930	1,00070	27	0,99659	1,00
15	0,99916	1,00084	28	0,99632	1,00
16	0,99901	1,00099	29	0,99604	1,00

Le nombre de grammes pesé par 1 litre d'eau correspondant aux d
on voit qu'à 16°, l'erreur est de 1 millième ou 1 centimètre cube;
de 2 millièmes ou 2 centimètres cubes; à 25°, de 3 millièmes ou 3
mètres cubes; et à 29°, de 4 millièmes ou 4 centimètres cubes. El
rapidement avec la température.

L'influence de l'air dans la pesée n'est pas plus négligeable. A
exemple, 1 litre d'air, supposé sec et sous la pression 0^{m},760, pèse
$= \frac{1,293}{1+\alpha t} = \frac{1,293}{1+0,00366\times 15}$. On prend donc 1^{gr},225 d'eau en trop
on jauge une carafe de 1 litre à cette température. D'autre part, le p

laison de 1 kilogramme servant à la pesée, déplace à la même température un poids d'air huit fois moins grand, sa densité étant voisine de 8, soit $0^{gr},153 = \frac{1,225}{8}$, ce qui corrige d'autant l'erreur précédente, et la ramène à $1^{gr},225 - 0^{gr},153 = 1^{gr},072$. L'influence de l'air décroît avec la température.

Négligeant les variations dues à l'humidité et aux changements de pression de l'air, et conservant le même exemple, faisons sur lui la correction due aux deux influences. Le tableau ci-dessus indique que le poids d'eau occupant 1 litre à 15° est $999^{gr},16$, puisque la densité est 0,99916. D'autre part, la pesée doit être encore diminuée de $1^{gr},072$ pour corriger l'intervention de l'air. Il faudra donc peser $999^{gr},16 - 1^{gr},072 = 998^{gr},088$ d'eau.

Enfin, à toute température autre que celle à laquelle il a été construit, le vase jaugé ne contiendra plus exactement le volume marqué. En effet, le verre se dilate ou se contracte, mais les changements de volume qui en résultent ont une action beaucoup moindre que les précédentes : pour un vase d'un litre, une variation de température de 10 degrés entraîne une erreur sur le poids de l'eau de $0^{gr},268$ environ. Ajoutons que la température intervient encore en modifiant la fluidité du liquide et ses conditions d'écoulement.

Nous avons donné les chiffres théoriques, mais le mesurage est très loin de faire apprécier des quantités aussi faibles que celles qui correspondent aux dernières décimales des nombres précédents.

32. Ces observations relatives à l'influence de la température sont d'un ordre général; elles s'appliquent particulièrement aux vases jaugés qui doivent contenir le nombre réel de centimètres cubes marqués sur leur ligne de jauge. Or cette condition de contenance précise n'est pas indispensable, lorsque les instruments en question sont employés dans l'analyse volumétrique. Ce qui importe alors, c'est surtout l'exactitude des relations entre les contenances des différents ustensiles jaugés ou divisés; c'est que le vase de 1000 centimètres cubes ait exactement un volume décuple de celui de 100 centimètres cubes, le vase de 200 centimètres cubes un volume double de celui de 100 centimètres cubes, etc. Or cette condition est réalisée lorsque tous les vases ont été construits ou vérifiés à une température quelconque, mais identique pour tous, laquelle est généralement la température moyenne du laboratoire. C'est dans ces circonstances que sont construits la plupart des vases jaugés d'usage commun. Quand on connaît la température à laquelle ils ont été réglés, il est toujours facile, en s'appuyant sur les données fournies plus haut, de calculer leur contenance réelle.

33. Pipettes jaugées. — Les pipettes jaugées (fig. 10) sont

des instruments qui fournissent, lorsqu'on les vide d'une manière déterminée, un volume constant de liquide; elles contiennent par conséquent une quantité de ce dernier un peu supérieure; ce sont des *vases jaugés par écoulement*. Leur forme les rend surtout propres à la mesure des petits volumes : la surface du liquide, s'y trouvant comprise dans un tube étroit, est assez peu étendue pour que l'erreur commise dans le mesurage soit faible. Cette surface prend par capillarité une forme concave prononcée. La ligne de jauge est tracée circulairement sur toute la circonférence du tube et de la même manière que pour les éprouvettes ou les carafes, c'est-à-dire dans une position telle que le plan qu'elle indique étant placé à la hauteur de l'œil de l'observateur, le ménisque formé par le liquide paraisse tangent à ce plan.

FIG. 10.
Pipette jaugée.

Pour se servir de l'instrument, on plonge sa pointe inférieure dans le liquide et, appliquant les lèvres à l'orifice supérieur, on aspire l'air contenu dans l'appareil; la pression atmosphérique refoule aussitôt le liquide dans la pipette. On continue à aspirer jusqu'à ce que le niveau ait dépassé le trait de jauge, puis, introduisant l'extrémité du doigt entre les lèvres et le tube, on ferme exactement ce dernier et on relève l'instrument. L'ouverture inférieure étant étroite et la capillarité s'opposant à la rentrée de l'air dans l'appareil, la pression atmosphérique maintient le liquide et l'empêche de s'écouler. Soulevant ensuite légèrement le doigt, on laisse rentrer une très petite quantité d'air qui provoque l'écoulement goutte à goutte d'une proportion de liquide correspondante, et on continue ainsi jusqu'à ce que le ménisque, s'abaissant dans le tube, devienne exactement tangent au plan marqué par la ligne de jauge. Pour que la pipette soit remplie, il ne reste plus qu'à faire toucher sa pointe à la paroi mouillée du verre contenant le liquide, afin de détacher la goutte qui adhère à cette pointe. On transporte ensuite l'instrument au-dessus du vase destiné à recevoir le liquide mesuré, puis enlevant le doigt qui ferme l'orifice, on laisse écouler spontanément son contenu en appliquant la pointe sur la paroi mouillée du vase, afin

déterminer l'écoulement dans les conditions adoptées lorsqu'on a réglé le niveau au trait de jauge. Un certain volume de liquide reste ainsi dans la pointe de la pipette et sur sa surface intérieure, mais si on reproduit des conditions d'écoulement toujours identiques, si par exemple et comme il vient d'être dit, au moment où le liquide cesse de s'écouler, on met la pointe en contact avec une paroi verticale mouillée, on constate que les poids d'un même liquide écoulés à diverses reprises, sont identiques.

Il faut éviter de chasser le liquide de la pipette en soufflant par le tube; cette pratique est mauvaise, non seulement parce qu'elle amène de la vapeur d'eau qui se condense à l'intérieur, mais aussi parce qu'elle laisse sur les parois du verre des quantités de matière variables avec l'intensité et la prolongation du courant d'air.

La fermeture exacte et facile de l'orifice supérieur par le doigt est, d'après ce qui précède, une condition indispensable. Un certain intérêt s'attache donc à la forme de cet orifice : s'il est large (fig. 10), une forte pression du doigt est nécessaire; s'il est étroit (fig. 11), le bouchage est plus facile. D'autre part, en étranglant le tube, on rend les nettoyages difficiles. Le plus ordinairement, quand le tube n'est pas trop large, on se contente de lui donner une section bien nette que l'on use à la meule ou mieux que l'on borde à la lampe (§ 165).

Il est nécessaire de ne pas mouiller l'ouverture avec les lèvres : la présence de l'eau empêche par capillarité un passage très étroit de s'ouvrir entre le doigt et le verre, de sorte que les mouvements du liquide se font brusquement et sans régularité, ce qui rend difficile l'ajustage du niveau.

Un point important est que la pipette soit absolument propre. Toute trace de matière grasse ou de substance insoluble dans l'eau qui s'introduit à l'intérieur, empêche l'eau de mouiller régulièrement la paroi et trouble l'écoulement du liquide. On voit alors ce dernier former des gouttelettes adhérentes au verre. On nettoie la pipette en y introduisant et en y laissant séjourner pendant quelque temps un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, ou d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, puis en rinçant avec soin.

Les observations faites plus haut relativement à l'action de la

température (§ 30 et 31) et de la viscosité des liquides mesurés (§ 26), s'appliquent aux pipettes aussi bien qu'aux vases jaugés.

On donne aux pipettes des contenances variées: 5, 10, 20, 25, 50, 100 et 200 centimètres cubes.

34. *Pipettes jaugées à deux traits.* — Parfois, pour éviter toute incertitude à l'égard de l'écoulement des dernières parties du liquide, on se sert de pipettes à 2 traits (fig. 11). Celles-ci portent à leur partie inférieure un tube effilé sur lequel on a tracé une ligne semblable à la ligne de jauge : leur contenance est telle que le volume de liquide qu'elles laissent écouler pendant que le niveau passe du trait de jauge supérieur au trait inférieur, soit précisément celui qu'il s'agit de mesurer. L'incertitude relative à l'écoulement de la dernière goutte se trouve ainsi écartée, mais d'autre part les erreurs de lecture de niveau peuvent se produire deux fois au lieu d'une ; en outre, il est toujours délicat de régler exactement l'établissement du niveau inférieur. Cette dernière difficulté est supprimée lorsqu'on adapte au bas de la pipette l'une des fermetures dont il sera question plus loin pour les burettes (§ 45 et 46).

FIG. 11. Pipette jaugée à deux traits.

35. *Vérification.* — Pour vérifier une pipette, on tare un vase quelconque accompagné sur la balance d'un nombre de grammes égal à celui des centimètres cubes qu'elle doit mesurer, puis enlevant les poids marqués, on laisse écouler dans le vase l'eau fournie par la pipette préalablement remplie jusqu'à la ligne de jauge. Si l'instrument est exact, l'équilibre se trouve rétabli ; sinon il faut ajouter des poids à droite ou à gauche dans la balance suivant que la contenance est trop faible ou trop forte. Le résultat n'est exact qu'en opérant à 4°,07, mais on sait que l'égalité de la température suffit dans la plupart des cas (§ 32).

36. *Jaugeage.* — Pour jauger une pipette, on opère à peu près de la même façon. On commence par essayer si son volume est convenable; à cet effet, dans un verre à expériences, on pèse grossièrement le poids d'eau voulu et on l'introduit tout entier dans la pipette par aspiration : le ménisque doit arriver dans le tube, à 4 ou 5 centimètres au-dessus du réservoir. On colle alors sur le tube une bande de papier étroite, portant un trait de plume en coïncidence avec le niveau, puis on laisse écouler le contenu dans un vase taré, ainsi qu'il vient d'être dit pour la vérification (§ 35). Je suppose que l'équilibre ne soit pas établi par insuffisance de liquide. On détermine la valeur de cette insuffisance en plaçant des poids sur le plateau à côté du vase. On procède alors à une seconde opération en surélevant le niveau d'une quantité correspondante que l'on marque sur la bande par un second trait. J

suppose la deuxième pesée trop forte. On trace alors un troisième trait intermédiaire, puis un quatrième, etc.; par approximations successives, on arrive ainsi à connaître la position exacte que doit avoir la ligne de niveau. Finalement, on grave celle-ci comme il a été dit pour les vases jaugés, c'est-à-dire au diamant ou à l'acide fluorhydrique (§ 175 et 176).

Si on pèse à plusieurs reprises le contenu d'une pipette, on observe des différences entre les pesées, bien qu'on cherche à se placer dans des conditions identiques. Sur une pipette de 10 centimètres cubes, l'erreur est voisine de 1 millième, soit de 1 centigramme; elle est plus forte pour les pipettes plus volumineuses; elle est un peu moindre avec les pipettes à 2 traits. Ces chiffres donnent une idée de l'approximation à laquelle on peut atteindre dans les opérations basées sur le mesurage des volumes.

37. VASES GRADUÉS. — Une mesure jaugée ne pouvant servir à mesurer que le volume pour lequel elle a été construite, on est conduit, pour répondre à des besoins variés, à multiplier beaucoup le nombre de ces instruments; ceux-ci d'ailleurs ne se prêtent pas au mesurage des volumes compris entre les divisions simples du litre pour lesquels on les dispose d'ordinaire. Les vases gradués s'appliquent, au contraire, aux mesurages de volumes très divers que nécessitent l'analyse ou la pratique des réactions, chacun d'eux remplissant, à ce point de vue, l'office d'un très grand nombre de vases jaugés. Ils présentent d'autre part cette infériorité qu'il n'est pas possible d'y faire coïncider le niveau avec une section minimum (§ 27), ce qui entraîne une moindre précision.

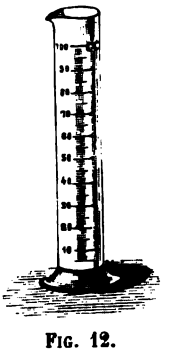


FIG. 12.
Éprouvette graduée.

Parmi les formes variées que le commerce donne aux *vases gradués par remplissage*, la forme cylindrique est la plus avantageuse; c'est celle des *éprouvettes graduées* (fig. 12). Une éprouvette graduée porte sur la plus grande partie de sa hauteur une série de traits gravés, semblables aux traits de jauge et correspondant chacun à un volume déterminé. Les différents volumes ainsi indiqués sont plus nettement distingués en donnant aux traits des longueurs variables avec les diverses divisions décimales du litre; des chiffres qui accompagnent ces traits rendent facile la lecture de la graduation. Les volumes compris entre deux traits consécutifs étant égaux et la fabrication de vases exactement

cylindriques étant à peu près impossible, les divisions marquées ne sont pas équidistantes.

Pour se servir d'un vase gradué, on opère comme avec un vase jaugé, le trait qui correspond au volume considéré jouant le rôle du trait de jauge.

38. *Vérification.* — La vérification d'un instrument de ce genre est tout à fait indispensable. On la réalise en plaçant l'éprouvette sur une balance avec des poids formant un nombre de grammes au moins égal à celui des centimètres cubes indiqués par le trait supérieur, établissant l'équilibre au moyen d'une tare et versant peu à peu de l'eau dans l'éprouvette. A chaque instant de l'opération, si l'exactitude est satisfaisante, le nombre de centimètres cubes d'eau que la graduation indique comme existant dans le vase, est égal au nombre de grammes qu'il faut enlever sur le même plateau pour rétablir l'équilibre.

Les observations faites à propos des vases jaugés (§ 27) s'appliquant également ici, il est nécessaire d'employer une série de vases gradués de dimensions diverses, une éprouvette de grand diamètre donnant des mesurages relativement plus inexacts lorsqu'il s'agit de volumes faibles.

Une pipette jaugée peut servir également à la vérification d'une éprouvette graduée : en laissant écouler plusieurs fois son contenu dans l'éprouvette, il doit y avoir concordance entre les volumes marqués par l'éprouvette et ceux du liquide introduit. Les burettes divisées dont il sera question plus loin peuvent être appliquées au même usage.

39. *Graduation.* — De même la graduation de l'éprouvette peut être opérée soit par des pesées, soit par des mesurages. Dans les deux cas, on colle sur la partie cylindrique une bande étroite et verticale de papier, puis on procède au *calibrage* de l'appareil. A cet effet, on y introduit successivement des poids ou des volumes égaux d'eau, en marquant sur la bande par un trait de plume, le niveau du liquide après chaque introduction. On a soin de choisir ces poids ou ces volumes assez faibles pour que la section du cylindre dans l'espace compris entre deux traits consécutifs, puisse être considérée comme constante. On divise alors la hauteur séparant les deux traits en autant de parties égales qu'il convient (§ 55 et 56). Cette graduation qui n'est qu'approchée pour les divisions intermédiaires, rend indispensable le choix de vases cylindriques aussi réguliers que possible.

Finalement les traits sont tracés, accompagnés d'indications suffisantes et gravés.

40. Burettes graduées. — Ces instruments sont indispensables en analyse volumétrique ; c'est Gay-Lussac qui en a indiqué l'usage ; ils ont été beaucoup perfectionnés, surtout par M. Mohr. Une burette consiste essentiellement en un vase cylindrique gradué, dont on peut laisser écouler plus ou moins le

nu, le volume du liquide sorti étant donné par les positions iveaux avant et après l'écoulement; elle constitue donc un *gradué par écoulement.*

Burette de Gay-Lussac. — Cette burette (fig. 13 et 14) consiste en e cylindrique, ouvert en haut, fermé en bas, vers la partie inférieure

Fig. 13.
Burette de Gay-Lussac graduée en demi-centimètres cubes.

Fig. 14.
Burette de Gay-Lussac graduée en dixièmes de centimètre cube.

el on a soudé un tube étroit, recourbé et relevé parallèlement au ier; ce second tube se termine par une partie à peu près normale à ection générale et un peu effilée. Pour éviter le bris de l'instrument, on ose d'ordinaire, vers le haut des deux tubes, un morceau de liège que serre entre leurs parois au moyen d'un fil. La burette est divisée en

demi-centimètres cubes (fig. 13) ou en dixièmes de centimètre cube (fig. 14). La graduation commence par la partie supérieure, le zéro étant notablement plus bas que l'orifice du petit tube, ainsi que le montre la figure 13. Si après avoir rempli l'instrument jusqu'à ce que, en lui donnant la position verticale, le plan horizontal passant par la ligne marquée 0 soit tangent au ménisque dans le grand tube, on l'incline peu à peu de manière à provoquer l'écoulement goutte à goutte par le petit orifice, puis qu'on le relève et qu'on le place de nouveau verticalement, la division à laquelle s'arrête le niveau fait connaître le volume écoulé. Bien que le liquide s'abaisse également dans les deux tubes, on ne tient compte que du niveau dans le grand; ce niveau est toujours inférieur à celui existant dans le petit tube à cause de la capillarité.

Fig. 15.
Burette de Gay-Lussac avec pied en bois.

42. La burette de Gay-Lussac est d'un maniement un peu délicat. Pour la manœuvrer, on la saisit de la main gauche par son milieu, en évitant de serrer fortement et de briser ainsi le tube d'écoulement; afin de donner aux mouvements de la main plus de sûreté, on maintient le bras replié et le coude appuyé contre la poitrine. Au repos, on la dépose dans un vase de verre, un peu large du pied, et dont le fond a été recouvert soit de coton, soit de plusieurs doubles de papier à filtrer, ou mieux encore on la maintient au moyen d'un pied en bois tourné et évidé (fig. 15) dans lequel sa partie inférieure entre à frottement (M. Mohr). Le remplissage ne s'opère que par tâtonnements; il est plus facile si l'on se sert d'une pipette ou d'un simple tube effilé fonctionnant comme pipette, pour ajouter ou enlever les dernières portions de liquide. L'écoulement ne se fait pas toujours avec une régularité satisfaisante : il est d'autant plus rapide que le bec d'écoulement qui forme siphon est plus allongé; d'autre part, si ce bec est trop court, il faut pour provoquer la sortie de la première goutte de liquide, incliner beaucoup l'appareil, ce qui peut faire répandre le contenu par l'ouverture du gros tube. Il arrive fréquemment qu'une gouttelette de liquide fermant complètement l'extrémité du bec par capillarité, s'oppose à la sortie de l'air et par suite à celle du liquide; il faut alors donner à la burette la position dans laquelle l'extrémité du tube de sortie est presque verticale et repousser la gouttelette liquide dans l'ajutage en soufflant suivant l'axe de celui-ci. La forme et la position du tube de sortie ont donc un certain intérêt; elles sont convenables dans les figures 13 et 15; elles sont mauvaises dans la figure 14 où le point zéro est placé trop haut, ce qui tend à maintenir constamment le liquide dans l'ajutage et à le faire écouler dès la

re inclinaison de l'instrument. Lorsque la burette est presque vide, il edoubler d'attention pour éviter une sortie trop rapide du liquide.

Mohr a proposé de laisser la burette immobile sur son pied en bois), et de fermer son orifice large n bouchon que traverse un n verre recourbé : en soufflant tube, on comprime l'air dans reil et on fait sortir le liquide; sente alors devant le bec immo- vase destiné à recevoir la mesurée.

erfectionnement en appelait un Pour éviter l'introduction de idité dans l'appareil, on a adapté e de la burette fixe, par l'inter- ire d'un tube de caoutchouc, une de caoutchouc disposée en souf- permettant de pousser le liquide petit tube, par compression de la partie supérieure du grand. indiqué divers arrangements de ire, mais nous ne croyons pas nous y arrêter ici.

Fig. 16.
Burette recourbée.

Fig. 17.
Burette anglaise.

On a aussi cherché à rendre plus l'usage de la burette de Gay-Lus- modifiant sa forme. En recour- n peu le gros tube vers son orifice s contraire du petit (fig. 16), on es déperditions du contenu lors- incline un peu trop fortement p rapidement la burette. Tou- les *burettes recourbées* ne sont s employées; elles se remplis- u commodément. En allongeant up le gros tube au-dessus du zéro, on arrive d'ailleurs au même t qu'en le recourbant.

La *burette anglaise* (fig. 17) est plus simple et en même temps moins ; par contre, elle est d'un emploi peu facile, et ne se vide entière- que lorsqu'on lui donne la position horizontale.

Burette de Mohr. — La burette imaginée par M. Mohr et ut la burette à robinet, qui en est une modification heureuse, de beaucoup préférables aux précédentes.

La *burette de Mohr* (fig. 18), dite aussi *burette à pince*, consiste en un tube cylindrique de 15 à 18 millimètres de diamètre et d'une contenance variable, un peu supérieure d'ordinaire à 50 centimètres cubes. Ce tube est étiré par un bout et porte un renflement à l'extrémité de sa partie allongée. On introduit cette dernière dans un tube de caoutchouc de 4 à 5 centimètres de longueur, que l'on fixe au besoin à l'aide d'un fil ciré, enroulé au-dessus du renflement. A l'autre orifice du tube de caoutchouc, on adapte un tube de verre étroit, étiré à son extrémité libre. La burette étant verticale et garnie de liquide, il suffit d'écraser le tube de caoutchouc sur lui-même pour faire une fermeture étanche, le liquide s'écoulant au contraire quand on supprime la pression qui produit cet écrasement. M. Mohr obtient l'effet mécanique voulu, au moyen d'une pince à ressort (fig. 19) en fil de laiton écroui, de 3 à 3,5 millimètres de diamètre. La partie circulaire formant le ressort, est aplatie suivant le plan du cercle afin de donner plus d'élasticité dans cette direction. Quand le ressort se détend, il appuie les deux branches de la pince l'une contre l'autre; celles-ci écrasent entre elles le tube de caoutchouc interposé. En pressant avec les doigts sur les boutons A et A′, de manière à les rapprocher, on comprime le ressort et on écarte les branches de la pince; le tube de caoutchouc, qui est élastique, tend aussitôt à reprendre sa forme cylindrique et livre passage au liquide. En lâchant les deux boutons, l'appareil se ferme de nouveau. Ce robinet particulier, auquel on a donné encore diverses formes un

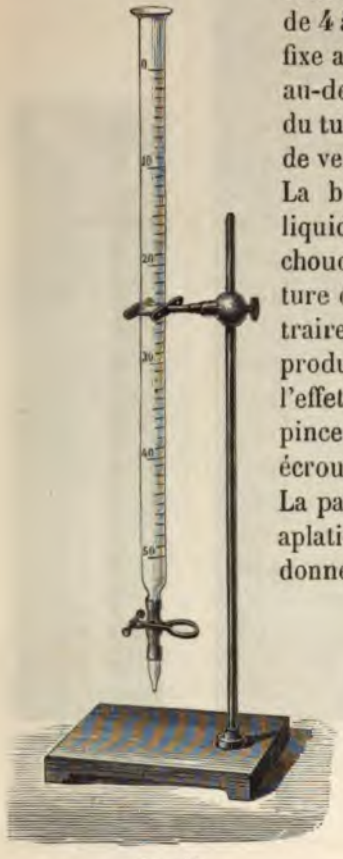


Fig. 18.
Burette de Mohr.

Fig. 19.
Pince de Mohr.

peu différentes, mais moins satisfaisantes que la précédente, convient très bien dans la plupart des cas ; la fermeture est bonne quand le tube de caoutchouc ne porte pas à l'intérieur de fente longitudinale, et quand la pince, très sensible, obéit bien aux mouvements des doigts. Ses inconvénients sont l'altération spontanée du caoutchouc qui s'accole parfois à lui-même sous l'influence prolongée de la pression, et l'action qu'il exerce, en tant que matière organique, sur certains réactifs tels que le permanganate de potasse et l'iode.

46. *Burette à robinet.* — Ces inconvénients n'existent plus dans la burette à robinet (fig. 20), laquelle ne diffère de la burette à pince que par l'appareil de fermeture. Celui-ci est un petit robinet de verre, parfaitement rodé et terminé par un ajutage effilé ; lorsqu'on tourne convenablement sa clef, il livre au liquide un passage aussi faible qu'on le désire. Le seul reproche fait à ces burettes est leur prix élevé, la construction du robinet devant être assez soignée pour qu'aucune fuite ne puisse se produire. Si elles renferment pendant longtemps une même solution saline, il arrive que celle-ci cristallise dans le robinet et l'empêche de fonctionner ; lorsque la nature du réactif ne s'y oppose pas, on peut oindre légèrement la clef avec une trace de corps gras ou mieux de vaseline, ce qui supprime cet accident.

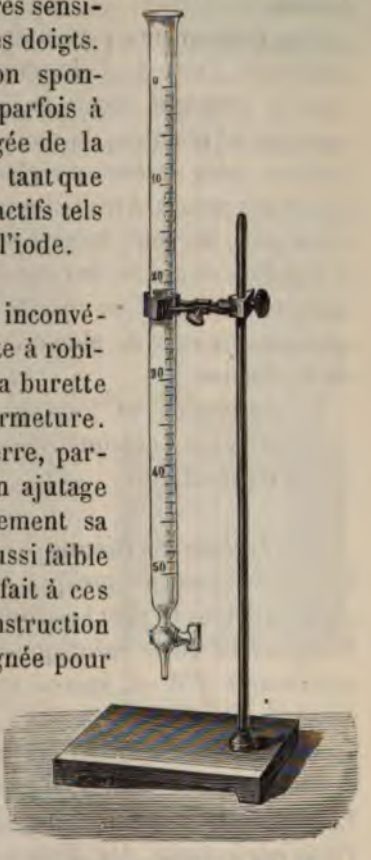


Fig. 20. — Burette à robinet.

47. La burette de Mohr et la burette à robinet s'emploient d'ailleurs de la même manière. On les suspend dans la position verticale, au moyen de supports disposés de telle façon qu'on puisse aisément les élever ou les abaisser (fig. 18 et 20) ; ces supports consistent en un bras horizontal, mobile sur une tige verticale à laquelle on le fixe par une vis de pression, et terminé par

une pince à vis dans laquelle s'engage verticalement le tube de la burette. Une potence en bois, percée d'un trou dans lequel passe la burette maintenue par un bouchon de liège, peut servir également.

Ces instruments présentent sur tous les autres un avantage précieux : l'œil de l'observateur peut se diriger exclusivement vers le vase qui reçoit le liquide mesuré et dans lequel s'accomplit la réaction, la main gauche agissant sur la pince ou le robinet, pour arrêter et régler l'écoulement, sans que les regards soient détournés. Avec la burette de Gay-Lussac et les instruments analogues, les yeux doivent se diriger alternativement sur le vase à réaction et sur la burette dont la position doit être surveillée soigneusement ; il en résulte fréquemment qu'on laisse écouler quelques gouttes de plus qu'il ne conviendrait pour l'exactitude de la réaction.

La graduation est faite habituellement en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, dans les conditions indiquées par la figure 21.

48. *Lecture du niveau.* — La détermination du niveau dans les burettes mérite quelque attention. Elle doit se faire en plaçant l'œil dans le plan horizontal tangent au ménisque à observer. L'apparence de ce ménisque varie d'ailleurs avec les conditions extérieures. S'il est aperçu se détachant sur une muraille bien éclairée, ou si on le regarde en appliquant le tube contre une feuille de papier blanc très lumineuse, on voit deux figures semblables et brillantes, séparées par un espace obscur (fig. 22). En principe, il importe peu de choisir comme point de repère l'une quelconque des lignes qui limitent ces figures, pourvu qu'on se serve toujours de la même. En fait, les lignes noires étant celles qui se voient le mieux, il est préférable de lire le niveau en choisissant comme repère la courbe qui limite intérieurement la zone noire ; le point correspondant sur la graduation est situé dans le plan horizontal tangent à cette ligne.

La lecture se fait plus facilement au moyen d'un artifice imaginé par M. Mohr. On se sert d'une feuille de papier mi-partie noire et blanche, obtenue en collant du papier noir sur du papier blanc. On applique cette feuille derrière la burette (fig. 23), le noir étant tourné vers le bas et la ligne séparative des deux

iers maintenue horizontalement à 2 ou 3 millimètres au-des-
s de la surface du liquide. Par réflexion de la couleur noire
papier placé plus bas, le ménisque forme deux courbes très
res et nettement visibles sur un fond blanc.
)n a proposé d'introduire dans la burette un flotteur marqué
n trait servant de repère ; ce trait vient, dans toutes les posi-
ns, se juxtaposer aux divisions de la burette et indique ainsi le
eau. A moins que la graduation de l'instrument n'ait été faite

Fig. 21.
duation de la burette de Mohr.

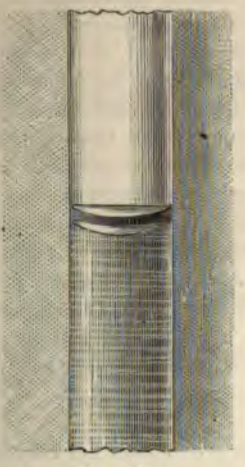


Fig. 22.
Ménisque vu sur un fond blanc.

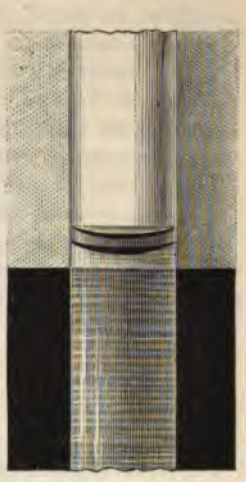


Fig. 23.
Ménisque vu sur un fond blanc et noir.

employant le flotteur lui-même, ce moyen de faciliter les lec-
es doit être repoussé; les indications du flotteur ne correspon-
nt pas à celles qui sont lues directement quand le tube de la
rette n'est pas exactement cylindrique, la section de l'espace
nulaire compris entre le flotteur et le tube variant alors avec la
sition du premier dans le second.

49. Le *remplissage* des burettes donne lieu, avec certains réac-
s, à la formation d'une mousse persistante qui gêne pour les
tures. On évite cet accident en introduisant le liquide dans la
rette de telle manière qu'il glisse contre les parois et qu'il ne
nbe pas de toute la hauteur de l'instrument. A cet effet, on
ise le haut des burettes en la forme d'un entonnoir sur lequel

on appuie le bord du verre ou du flacon fournissant le liquide, et on évite de verser rapidement. On peut encore faire usage d'un petit entonnoir mobile, dont la douille est étirée légèrement et recourbée à 90 degrés; le liquide est amené par la partie horizontale dans le voisinage de la paroi, adhère à celle-ci par capillarité et la suit jusqu'au bas de l'appareil.

50. Quand on se sert constamment d'une burette avec une même liqueur, il est nécessaire d'empêcher que l'évaporation par l'orifice ne modifie la concentration du réactif. On bouche alors imparfaitement la burette avec du liège ou du caoutchouc, mais il est préférable de roder légèrement à l'émeri l'angle intérieur de l'orifice du tube, et de déposer sur cet orifice une bille sphérique de verre ou d'agate. Dans les laboratoires industriels, où l'usage constant d'une même liqueur se présente souvent, on se sert de burettes qui sont maintenues en relation avec un vase contenant la réserve de liqueur titrée : un tube muni d'un robinet et adapté à la burette au-dessous de la graduation, permet d'envoyer directement au vase gradué la liqueur contenue dans un réservoir placé au-dessus. On remplit ainsi à volonté l'instrument de bas en haut, sans craindre la formation de la mousse. Parfois on réunit par un autre tube, le haut de la burette au haut du réservoir, afin d'empêcher la communication des liquides avec l'atmosphère, et par suite l'évaporation : dans ce cas, une très petite ouverture pratiquée dans le bouchon du réservoir, permet la rentrée d'air indispensable au fonctionnement de l'appareil.

51. La *vérification* et la *graduation* des burettes se fait à peu près de la même manière que celle des éprouvettes cylindriques (§ 38 et § 39).

Dans le premier cas, opérant à la température voulue, on laisse écouler peu à peu dans un vase taré, le contenu de la burette préalablement remplie d'eau, et on vérifie que toutes les pesées faites à divers moments de l'écoulement, donnent un nombre de grammes et de fractions de gramme correspondant à celui des centimètres cubes et fractions de centimètre cube que la graduation indique comme écoulés.

52. Pipettes graduées. — On se sert encore, pour mesurer les faibles volumes de liquide, de pipettes cylindriques graduées (fig. 24). Ces pipettes ne diffèrent des burettes que par le moyen employé pour maintenir le liquide dans le tube. Elles sont moins commodes que les burettes; leur extrême simplicité les fait cependant préférer à celles-ci dans certains cas.

53. Instruments a graduations arbitraires. — Tous les appareils précédents peuvent être gradués arbitrairement, en traçant sur les tubes des divisions équidistantes (§ 55 et § 56), puis en construisant des tables indiquant

la valeur de ces divisions. La méthode la plus simple de dresser une table de ce genre consiste à introduire successivement dans le vase divisé des poids ou des volumes, petits mais constants, d'un même liquide, et à noter les divisions auxquelles s'arrête le niveau après chaque addition. Dans ces conditions, le calibrage n'est fait qu'après la division du tube. On peut, en répétant plusieurs fois l'opération avec des poids ou des volumes différents de liquide, atteindre une assez grande précision, puisqu'on détermine expérimentalement la valeur des divisions intermédiaires qui d'ordinaire sont tracées arbitrairement d'égale longueur (§ 39).

FIG. 24.
Pipette graduée.

8.

DÉTERMINATION DES LONGUEURS

54. MESURES DE LONGUEUR. — Le mesurage des longueurs ou des surfaces est moins fréquemment nécessaire que celui des poids ou des volumes. Une règle métrique et un double décimètre divisé en millimètres, suffisent aux besoins ordinaires d'un laboratoire.

Dans certaines opérations, notamment pour la construction des objets gradués, on doit diviser exactement une longueur donnée en parties égales (§ 39 et § 53). On se sert alors de la machine à diviser, dont la description et le mode d'emploi figurent dans les traités de physique et de mécanique.

A défaut de cet instrument, on reporte sur un papier la longueur à diviser en parties égales, on effectue la division avec un compas et, fixant ensuite le papier contre le verre, on prolonge sur celui-ci les traits marqués sur le papier.

55. M. Bunsen a indiqué un procédé très simple, applicable surtout aux divisions arbitraires, mais susceptible, dans ce cas, de remplacer la machine à diviser. Avec deux planches dressées, juxtaposées parallèlement et fixées sur une table, on forme une rigole dans laquelle on couche, vers l'une des extrémités, un tube de verre très dur, sur lequel on a tracé profondément, avec le diamant d'une machine à diviser, des traits distants d'un millimètre et servant d'étalon. On maintient ce tube par une lame de laiton qui appuie sur lui latéralement et l'empêche de sortir de la rigole. A l'autre bout de cette dernière, on place le tube à diviser, qu'on maintient par le même

moyen. On se sert ensuite d'un compas particulier, formé d'une tige de bois à l'un des bouts de laquelle est adaptée normalement une pointe en acier, tandis que l'autre porte une lame de canif ou un diamant à écrire. La tige étant parallèle aux deux tubes, on introduit sa pointe dans le creux de la première ligne gravée de l'étalon, et avec la lame ou le diamant on trace un trait sur le tube par un mouvement perpendiculaire à sa direction. Reculant ensuite d'une division la pointe sur l'étalon, on répète l'opération, et on continue ainsi jusqu'à ce que les divisions soient tracées sur toute la longueur. Avec la lame du canif, les traits sont marqués dans de la cire dont on a recouvert le tube, et ils sont ensuite gravés à l'acide fluorhydrique; avec le diamant, la gravure est directe. Il est nécessaire au commencement de donner au tube et à l'étalon des positions telles que l'écartement entre les points 0 soit égal à la longueur de la tige. La règle de laiton qui recouvre partiellement le tube, force l'opérateur à tracer tous les traits d'une longueur régulière; si on y a pratiqué de 10 millimètres en 10 millimètres des encoches d'une profondeur constante, les traits des dixièmes divisions débordent les autres, ce qui rend la lecture de la graduation plus facile; un artifice semblable peut encore donner aux traits des cinquièmes divisions une longueur intermédiaire.

56. Le même système permet aussi de diviser une longueur quelconque en parties égales. A cet effet, on grave sur une plaque de verre très dur, un système de lignes droites, émanées du sommet de l'un des angles aigus d'un triangle rectangle, et se rendant à des divisions équidistantes, tracées sur le côté du triangle opposé à cet angle. S'il s'agit, par exemple, de diviser une longueur de 11 millimètres en 10 parties égales, on cherche avec un compas à quelle distance du côté divisé, 10 de ces lignes consécutives présentent un écartement de 11 millimètres; les divisions marquées par ces 10 lignes sur une parallèle au côté divisé, tracée à cette distance, ont précisément la longueur voulue. En appliquant, suivant cette parallèle, la règle de laiton sur le verre gravé, on reportera, comme il a été dit et avec la tige à deux styles, l'ensemble de ces divisions sur la longueur à diviser; on aura soin, pour cela, de tenir exactement la pointe à l'intersection des raies gravées et de la règle.

CHAPITRE II

DIVISION

1.

DIVISION MÉCANIQUE

57. Différents procédés employés. — Étant donné un solide formant un seul bloc, si on le divise mécaniquement en deux fragments, la surface totale de la matière se trouvera augmentée de deux fois la superficie de la section; il en sera de même si on poursuit la division sur les fragments obtenus. On conçoit donc qu'en augmentant progressivement le nombre des particules suivant lesquelles une même masse de substance est divisée, on augmente progressivement aussi sa surface totale. Les réactions chimiques n'ayant lieu qu'au contact, se trouvent facilitées par l'augmentation de la surface qui donne lieu à ce contact, c'est-à-dire par la division de plus en plus grande des réactifs solides. Aussi ces derniers sont-ils fréquemment employés sous forme pulvérulente. Il y a plus; dans certaines réactions vives, on régularise le phénomène en prenant les substances assez divisées pour que les transformations chimiques s'accomplissent avec une activité suffisante, mais non sous forme de poudre fine, ce qui rendrait la réaction tumultueuse.

Parmi les différents moyens usités pour diviser les substances solides, le plus ordinaire est la division mécanique. Celle-ci s'opère par des procédés nombreux.

Pour les corps peu friables et possédant une certaine élasticité, comme beaucoup de matières végétales et animales, ou une certaine malléabilité comme les métaux, on opère la division, tout au moins on la commence, avec des instruments tels que les cisailles, le couteau, les ciseaux, la scie, la hache, le rabot, la lime, la râpe, etc. Ces outils, qui ne sont pas spéciaux aux laboratoires de chimie, y rendent cependant des services constants, et doivent s'y trouver à la disposition des opérateurs.

Pour diviser les corps, on emploie six modes opératoires pri cipaux : la contusion, l'étonnement, la trituration, la porphyris tion, la mouture, la pulvérisation par intermède, et enfin la pu vérisation chimique. Les cinq premiers moyens sont puremen mécaniques; le sixième est d'une nature spéciale et, comm son nom l'indique, fait intervenir des réactions chimiques. L préférence à donner à chacune de ces méthodes dépend de propriétés du corps à diviser, ainsi que de l'état de divisio à obtenir.

D'une manière générale, l'application des cinq procédés d division mécanique est d'autant plus facile que les matières son mieux desséchées, aussi soumet-on d'ordinaire à la dessiccatio (voy. ce mot) les substances à diviser.

58. Contusion. — C'est le mode de division le plus usité. consiste à placer la matière dans un mortier profond en fe (fig. 25), en marbre, en bronze, en porcelaine (fig. 26), ou mêm

Fig. 25. — Mortier en fer.

Fig. 26. — Mortier en porcelaine.

en verre, et à frapper sur elle verticalement à l'aide d'un pilon Par des coups répétés, on la brise de plus en plus, et on la trans forme en une poudre de finesse croissante. Si l'on se borne, san aller jusqu'à la pulvérisation, à diviser grossièrement la matière, celle-ci est dite *concassée*.

Une pratique très répandue pour concasser rapidemen mais grossièrement, de faibles quantités de matières peu dures, les sels par exemple, consiste à envelopper dans plusieurs double de papier le fragment à diviser, à placer le paquet obtenu sur un petite enclume et à frapper doucement sur lui au moyen d'un marteau. Le papier se perce quelquefois, mais suffit cependan pour maintenir la poudre grossière obtenue.

59. La contusion, même dans un mortier profond, donne lieu fréquemment des projections de matière. De plus, elle soumet l'opérateur à l'action des poussières parfois dangereuses, que soulève le choc. Il est bon, pour éviter ces deux inconvénients, de recouvrir le mortier d'un sac de peau conique, dont le sommet est traversé par le pilon auquel il est fixé vers le haut, tandis que les bords sont attachés au pourtour du mortier. Un couvercle de bois percé suffit pour empêcher les projections.

Pour concasser de petites quantités de substances dures ou précieuses, des minéraux destinés à l'analyse, par exemple, on se sert quelquefois du *mortier d'Abich*. Cet instrument, construit tout entier en acier, se compose d'un cylindre creux dans lequel se meut à frottement facile, un cylindre plein, plus long que le premier. Celui-ci repose sur un disque au centre duquel on a pratiqué une cavité cylindrique, profonde de quelques millimètres; le cylindre creux s'insère exactement par sa base dans cette cavité. Soulevant le cylindre plein, on place sous lui la matière à concasser; il suffit alors de quelques coups de marteau appliqués sur sa base pour écraser la substance; celle-ci se trouvant retenue par le cylindre creux, aucune parcelle ne peut être projetée au dehors.

60. *Tamisage.* — Quand on se propose d'obtenir une poudre fine, il est nécessaire de n'opérer que sur peu de substance à la fois ou mieux de faire intervenir le tamisage. Sous l'influence du choc, il se produit un mélange de fragments plus ou moins volumineux dont les intervalles sont bientôt garnis de poudre fine qui, par son interposition, nuit à la rapidité de l'opération; le tamisage a pour but de séparer ces parties fines des fragments plus gros, lesquels sont ensuite reportés dans le mortier et divisés par une nouvelle contusion.

Un *tamis* consiste essentiellement en un tissu lâche, de crin, de soie ou de fil métallique, tendu à l'intérieur d'un cercle de bois à bords élevés; en versant sur le tamis la matière contusée et en l'agitant circulairement au-dessus d'une feuille de papier, les particules suffisamment fines, amenées par le mouvement au contact du tissu, traversent les mailles de celui-ci et tombent sur le papier, tandis que les fragments plus gros restent sur le tamis. La finesse de la poudre obtenue varie donc avec l'écartement des fils du tissu; cela entraîne l'emploi de tamis à mailles différemment serrées, suivant la ténuité que l'on veut atteindre.

Pendant le tamisage, on évite la déperdition des poussières en se servant comme tamis d'une boîte close, divisée par le tissu en deux compartiments : l'un d'eux, inférieur, reçoit la poudre tamisée; l'autre garde les fragments plus gros.

61. *Lévigation.* — La difficulté de fabriquer des tissus suffisamment fins, limite beaucoup l'efficacité du tamisage lorsqu'on doit obtenir des poudres très ténues. Dans ce cas, quand il s'agit de substances homogènes sur lesquelles l'eau est sans action, on a recours à la lévigation ou *dilution.* Cette opération consiste à délayer exactement dans l'eau la poudre dont on veut séparer les particules d'inégal volume et, après agitation vive, à abandonner le mélange à lui-même. Les fragments en suspension se déposent avec des vitesses différentes : les plus volumineux, c'est-à-dire les plus lourds, tombent les premiers au fond du vase, les autres s'y rendent ensuite en se superposant par ordre de finesse. Il y a donc une certaine relation entre la finesse de la poudre qui reste en suspension dans le liquide et la durée du dépôt. Plus on décante tardivement le liquide surnageant, plus la matière qu'il retient est finement divisée. Après décantation les liqueurs sont abandonnées à un repos prolongé ou bien filtrées, et la matière recueillie est desséchée. C'est lorsqu'on a opéré ainsi que, dans certaines industries, on distingue le degré de ténuité des poudres, par le nombre de minutes après lequel elles sont restées en suspension dans l'eau. Tout liquide inactif sur la matière peut remplacer l'eau dans cette opération.

62. Étonnement. — Les corps très durs résistent parfois à une contusion énergique. Il est un moyen auquel on peut recourir pour augmenter la fragilité de certains d'entre eux, des minéraux notamment; il consiste à porter le corps à une haute température, et à le refroidir brusquement en le plongeant rapidement dans l'eau froide. Un corps ainsi *étonné* est finement fendillé et se brise aisément sous le choc.

63. Trituration. — Quelques substances ont la propriété de se ramollir par la chaleur; elles ne peuvent être contusées, le choc les échauffant assez rapidement. On les pulvérise en les triturant, c'est-à-dire en les écrasant par frottement entre le mortier et le pilon. A cet effet, on promène circulairement l'extrémité du pilon sur les parois du mortier. Un mortier plat et un pilon à large surface conviennent pour la trituration.

Cette opération est encore avantageuse avec les matières que la chaleur ne ramollit pas, mais qui sont douées d'une grande fragilité, pour certains sels cristallisés notamment. On les concasse préalablement.

64. La trituration des corps durs, susceptibles de rayer la porcelaine ou le verre et par conséquent d'être souillés par la substance des mortiers ordinaires, se fait dans un *mortier d'agate,* avec un pilon tronc-conique de même

ière (fig. 27). Le plus souvent, les pilons de ce genre sont courts et d'un
ge peu commode; on remédie à cet inconvénient en les emmanchant dans
tube de laiton creux, où ils pénètrent à frottement jusqu'à une certaine
teur, ou même plus simplement,
s un gros bouchon préalable-
nt creusé d'un trou de grandeur
le formes convenables.

FIG. 27. — Mortier en agate.

5. PORPHYRISATION. — La por-
risation n'est qu'une forme
ticulière de la trituration. Le
rtier s'y trouve remplacé par le
phyre, lequel n'est autre chose
une table bien dressée et doucie,
pierre très dure ou en verre,
e pilon par la *molette*, sorte de pilon de même matière que le porphyre,
miné à sa partie inférieure par une large surface plane. La porphyrisation
plique uniquement à des matières déjà pulvérisées, qu'on se propose
mener à l'état de poudres extrêmement fines. On étend ces matières sur le
phyre et on les écrase en les frottant avec la partie plane de la molette
on promène sur toute la surface.

6. MOUTURE. — Un moulin à noix, de petites dimensions et facile à mou-
r au moyen d'une manivelle, peut rendre de grands services dans un labo-
oire, surtout lorsqu'il s'agit de pulvériser grossièrement des quantités
ables d'une substance de faible dureté. Il est particulièrement avantageux
ur les matières peu friables. Les instruments de ce genre étant aujourd'hui
n usage courant dans l'économie domestique, se trouvent dans le commerce
s des formes variées.

7. PULVÉRISATION PAR INTERMÈDE. — Les corps qui s'agglomèrent sous
tion du pilon, comme les métaux ductiles, ou qui présentent quelque pro-
été particulière s'opposant à leur division par les méthodes ordinaires,
t pulvérisés le plus souvent en faisant intervenir des matières étrangères
on sépare ensuite. L'or, l'argent et l'étain, par exemple, préalablement
enés à l'état de feuilles minces, peuvent être pulvérisés par trituration
c du sucre ou du sulfate de potasse, substances solubles dans l'eau que
n peut enlever ensuite par des lavages. Le mode d'application de la pulvé-
ation par intermède, variant nécessairement avec les propriétés du corps à
vériser, nous ne nous y arrêterons pas.

2.

PULVÉRISATION CHIMIQUE

8. Dans certaines réactions, les composés produits se séparent
état pulvérulent; l'emploi de ces réactions constitue souvent

le meilleur moyen dont on dispose pour obtenir ces composés pulvérisés.

La précipitation (voy. chap. XII) constitue le mode le plus ordinaire de pulvérisation chimique. Elle consiste généralement à faire agir l'un sur l'autre deux corps tenus en dissolution dans un véhicule, ce dernier ayant été choisi parmi les liquides dissolvant peu, ou mieux ne dissolvant pas du tout, le produit qu'il s'agit d'obtenir pulvérisé.

On peut produire, par exemple, du protochlorure de mercure pulvérulent, en mélangeant une solution d'azotate de protoxyde de mercure avec une autre de chlorure de sodium ; il se forme, par double décomposition, de l'azotate de soude soluble qui reste dans la liqueur, et du protochlorure de mercure insoluble qui se précipite. Il suffit ensuite de séparer le précipité du liquide, de le laver complètement à l'eau pure pour enlever les sels solubles et de le faire sécher. Dans beaucoup de circonstances, la division de la matière ainsi pulvérisée chimiquement, est poussée fort loin.

Des actions autres que la précipitation par double décomposition peuvent conduire au même but. Telles sont les combinaisons et les décompositions. C'est ainsi qu'en combinant directement la chaux vive avec l'eau, on obtient de l'hydrate de chaux en poudre extrêmement ténue. C'est ainsi encore que les métaux régénérés à basse température, de leurs oxydes ou de leurs sels, sont très finement divisés.

69. Sous le même nom de précipitation, on désigne souvent une autre opération, fort différente en principe de la précédente, mais qui peut cependant être employée comme celle-ci, pour la pulvérisation de certains composés. Étant donné un corps soluble dans un véhicule tel que l'eau, mais insoluble dans ce même véhicule mélangé d'un second, tel que l'alcool, si à sa solution aqueuse agitée, on ajoute peu à peu de l'alcool, le corps se sépare du mélange liquide dans lequel il devient de plus en plus insoluble et se dépose en poudre ténue.

C'est à un phénomène physique plus net encore, à un changement d'état, que se rapporte un mode de pulvérisation précieux dans certains cas. Étant donné le corps à pulvériser réduit en vapeur, si on le met en contact, soit avec un gaz froid et inerte, soit même avec une autre vapeur beaucoup plus froide, de telle manière que la température du mélange se trouve abaissée brusquement au-dessous du point de fusion du corps, ce dernier se solidifie immédiatement sous la forme d'une poussière fine. Le soufre et le calomel sont pulvérisés fréquemment par ce procédé.

CHAPITRE III

EMPLOI DE LA CHALEUR

1.

CHAUFFAGE DIRECT

A. — Chauffage au charbon.

70. CHAUFFAGE AU CHARBON DE BOIS. — La combustion du charbon de bois a été jusque vers 1860 la source de chaleur le plus souvent utilisée dans les laboratoires. Depuis cette époque, ce mode de chauffage a été remplacé de plus en plus par la combustion du gaz de houille ; ce dernier présente en effet des avantages incontestables de commodité, de propreté et surtout de régularité, qui le font adopter presque exclusivement aujourd'hui par les chimistes.

Toutefois, comme il existe encore des localités dans lesquelles l'emploi du gaz n'est pas possible et comme d'ailleurs l'usage du charbon exige plus de soins, d'attention et d'adresse, on doit recommander aux commençants de s'exercer, au moins pendant quelque temps, à travailler avec des fourneaux à charbon de bois. C'est pour cela que le chauffage au charbon est maintenu dans divers laboratoires d'enseignement qui sont cependant abondamment pourvus de gaz. Un certain nombre des préparations dont il sera question dans cet ouvrage, seront pour la même raison indiquées comme pouvant être faites indifféremment avec l'un quelconque des deux modes de chauffage en question.

La combustion du charbon de bois étant fréquemment incomplète, ce qui entraîne la formation d'un gaz extrêmement délétère, l'oxyde de carbone, il est indispensable de ne pas déverser ses produits dans l'atmosphère du laboratoire. On ne doit l'effec-

tuer que sous la hotte d'une cheminée possédant un bon tirage, ou en plein air.

Les *fourneaux* dans lesquels on brûle le charbon de bois sont de formes variables avec la nature des objets qu'on se propose de chauffer. Presque tous sont mobiles, fabriqués en terre réfractaire et composés d'une seule pièce ou d'un petit nombre de pièces. Ils présentent l'inconvénient de se fendre facilement sous l'action du feu; mais, en les garnissant de bandes de tôle, on empêche la disjonction de leurs fragments et on peut continuer à les employer alors même que la rupture s'est produite.

71. Le *fourneau à bassine* (fig. 28) présente la forme d'un cylindre évasé vers le haut; une grille mobile en terre le divise horizontalement en deux parties inégales. La partie supérieure, qui est la plus haute, constitue le *foyer;* elle porte une ouverture latérale, demi-circulaire, fermée d'ordinaire par un bouchon de terre réfractaire et servant à attiser le feu ou à remplacer le charbon brûlé. La partie inférieure, nommée le *cendrier*, reçoit les cendres tombées de la grille et présente une ouverture rectangulaire permettant d'enlever les cendres; cet orifice, pouvant être obturé plus ou moins par un bouchon de terre réfractaire, sert aussi à régler l'accès de l'air qui traverse la grille et arrive au foyer. Deux oreilles latérales en terre permettent de déplacer le fourneau.

Fig. 28. — Fourneau à bassine.

Dans presque tous les fourneaux de terre du commerce, la grille est percée de trous insuffisants, le constructeur craignant de la rendre trop fragile; on obtient un meilleur chauffage en substituant à la grille en terre une grille en fonte. Cette dernière doit avoir un diamètre notablement plus faible : par sa dilatation elle brise le fourneau lorsque, à froid, elle entre à frottement dans celui-ci.

Le foyer étant rempli de charbon de bois en combustion, o

suspend au-dessus de lui le vase ou l'objet à chauffer, ou même on y plonge tout entier ce dernier lorsqu'il s'agit de le porter au rouge.

72. Le *fourneau à manche* ou *fourneau à queue* est une variété du fourneau à bassine. Il est toujours de petites dimensions, et les courtes oreilles latérales y sont remplacées par un seul manche en terre, assez long, rendant les déplacements très faciles.

73. Le *fourneau à réverbère* (fig. 29) est destiné à la production de températures plus élevées que celles auxquelles on atteint avec les précédents. Il se compose de trois pièces : le *fourneau proprement dit*, le *laboratoire* et le *dôme*. Le fourneau F est analogue au fourneau à bassine, mais complètement cylindrique ; il contient le foyer et le cendrier, qui sont percés des mêmes ouvertures que ceux des fourneaux à bassine. Le laboratoire L est un manchon de terre de même diamètre, pourvu d'oreilles latérales ; on le superpose exactement au fourneau. Le dôme ou *réverbère* D consiste en un cylindre peu élevé, de même diamètre que les autres pièces de l'appareil, muni comme elles d'oreilles latérales, et terminé en haut par une calotte sphérique ; cette dernière est percée au sommet d'une ouverture formant cheminée cylindrique et livrant passage aux produits de la combustion.

Fig. 29. — Fourneau à réverbère.

On peut, suivant les besoins, employer ou supprimer le laboratoire, c'est-à-dire brûler à la fois une plus ou moins grande masse de charbon ; dans le second cas, on place directement le dôme sur le fourneau. Ce dernier, lorsqu'il est isolé, remplit l'office d'un fourneau à bassine.

Le dôme a pour but de renvoyer, de réverbérer vers l'intérieur la chaleur qui, dans un fourneau ouvert, rayonne extérieurement.

L'objet à chauffer, creuset ou cornue réfractaire (§ 179 et § 180), est placé au milieu des charbons en combustion. L'usage que l'on fait des cornues exigeant que la partie cylindrique constituant leur col sorte du foyer, le laboratoire porte à son bord supérieur et le dôme à son bord inférieur, une échancrure demi-circulaire; ces deux échancrures forment par leur superposition un orifice circulaire pouvant livrer passage au col de la cornue. En toute autre occasion, cette ouverture peut être tenue bouchée par des demi-cylindres en terre représentés sur le sol dans la figure.

On règle le tirage en ouvrant plus ou moins la porte du cendrier; on l'active considérablement en prolongeant la cheminée du fourneau par un tuyau de tôle.

74. Le *fourneau à tubes* (fig. 30) est un fourneau à réverbère destiné, comme son nom l'indique, à chauffer les tubes. Il est en deux parties et présente la forme d'un rectangle allongé. La partie inférieure contient le cendrier, qui est muni d'une porte ouverte sur l'un des longs côtés du rectangle, et le foyer, pour lequel on n'a pas ménagé de porte. Le dôme ou réverbère constitue la seconde partie; il se superpose exactement à la première et se termine vers le haut par une petite cheminée cylindrique; il présente sur l'un des longs côtés une porte arrondie vers le haut et assez large, par laquelle on attise ou on charge le foyer, et que l'on ferme par un bouchon de terre. Sur le bord supérieur du foyer et sur le bord inférieur du dôme, au milieu de chacun des petits côtés du rectangle, on a pratiqué des échancrures demi-circulaires, d'un diamètre un peu supérieur à celui des tubes à chauffer. Ces derniers traversent do le fourneau dans le sens de sa longueur, et s'y trouvent entour

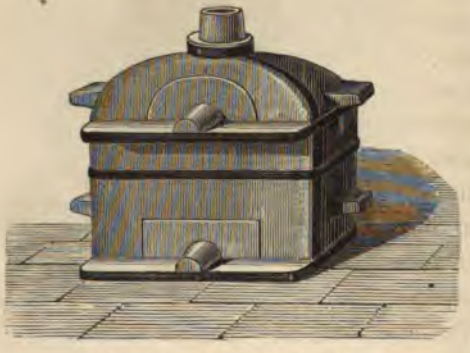


FIG. 30. — Fourneau à tubes.

de charbons en ignition, tandis que leurs deux extrémités sortent de l'appareil.

75. La *grille à analyse* en tôle (fig. 31) remplace le fourneau

Fig. 31. — Grille à charbon pour le chauffage des tubes.

à tubes pour le chauffage des tubes de verre dont la température ne doit pas dépasser le rouge-cerise, notamment dans les analyses organiques. Elle se compose d'une boîte en tôle, très allongée, à section transversale de forme trapézoïdale; son fond est percé de fentes destinées à livrer passage à l'air; de distance en distance, elle porte des cloisons verticales en tôle, sur lesquelles repose le tube à chauffer. On dispose cette grille sur des briques dressées, puis on entoure le tube de charbons allumés. Il est souvent nécessaire de chauffer certaines portions du tube en maintenant les autres froides; à cet effet, on protège ces dernières par des écrans (fig. 32) consistant en une lame de tôle recourbée sur elle-même et entaillée à ses extrémités de deux échancrures dans lesquelles pénètre le tube.

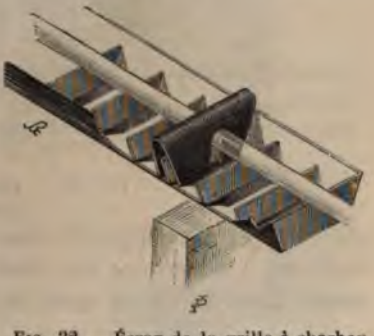


Fig. 32. — Écran de la grille à charbon.

76. Le *fourneau à moufle* ou *fourneau de coupelle* diffère essentiellement des précédents par sa destination. Dans les autres fourneaux, les objets à chauffer, qu'on les ait suspendus au-dessus du foyer ou qu'on les ait plongés dans le combustible, se trouvent en contact avec les produits gazeux de la combustion du charbon;

souvent ces derniers peuvent intervenir dans les réactions, toujours ils empêchent l'accès de l'air sur les corps chauffés. Dans le fourneau à moufle (fig. 33), on peut au contraire chauffer les corps en présence de l'air pur et à l'abri de l'action des

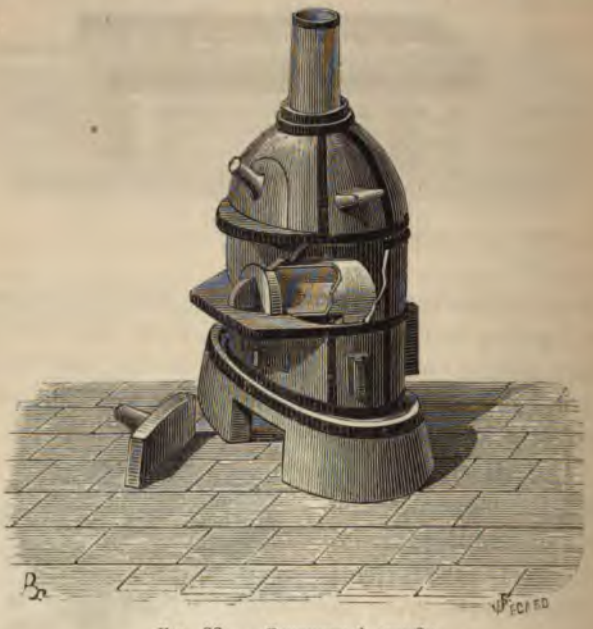


Fig. 33. — Fourneau à moufle.

gaz du foyer. Cet appareil, construit en terre réfractaire, est un fourneau à réverbère de section ovale. Le cendrier largement ouvert, livre à l'air un accès facile. Le laboratoire est pourvu en avant d'une tablette, au-dessus de laquelle s'ouvre une baie demi-circulaire, donnant passage exactement au *moufle* ou *coffret de moufle* (fig. 34). Ce dernier est un demi-cylindre creux, de 4 à 5 millimètres d'épaisseur, fermé à une de ses extrémités, ouvert à l'autre; il se place à l'intérieur du fourneau, les bords de son ouverture restant engagés dans l'orifice de celui-ci, et son extrémité fermée reposant sur une pièce de terre disposée sur la

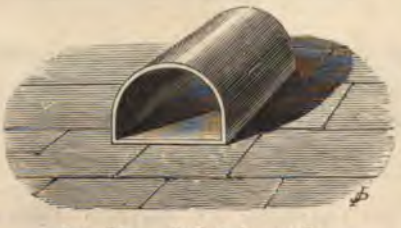


Fig. 34. — Coffret de moufle.

ouvert dans l'atmosphère, il ne reçoit pas les gaz du
mais entouré de charbons en ignition, il se trouve, avec les
qu'il renferme, chauffé à une température très élevée.
orte en terre permet d'y régler l'accès de l'air. Enfin
u trois fentes très étroites, et pratiquées dans la paroi laté-
ı coffret, permettent à l'air d'être aspiré du moufle dans
:r par le tirage du fourneau; elles maintiennent la venti-
constante. Le dôme contient la porte de chargement; on
d'ordinaire à la cheminée qui le termine une forme éle-
ıieux encore on la surmonte d'un tuyau de tôle.
dimensions du fourneau de coupelle, et par suite la quantité
ıbustible qu'il renferme, étant assez considérables, l'air qui
e par le cendrier est dépourvu d'oxygène après qu'il a tra-
ıne couche un peu épaisse de charbon; il ne peut plus en-
r la combustion dans les parties hautes du système. On re-
à cet inconvénient par des ouvertures verticales, percées
pourtour du laboratoire, et munies de bouchons en terre,
ven desquels on règle le chauffage.

e *fourneau à vent* (fig. 35) est un fourneau fixe dans lequel on pro-
températures extrêmement élevées. Il est construit en maçonnerie,
ı un mur et relié directement à une cheminée D aussi élevée que pos-
l consiste en un massif épais de
réfractaires, présentant en son
une cavité rectangulaire MMMM,
ensions variables, laquelle cons-
foyer. Ce dernier se termine infé-
ent par une grille GG' formée de
x de fer mobiles, indépendants et
ı parallèlement les uns aux autres,
onvenablement espacés, sur deux
ransversales fixes. Le cendrier CC',
u-dessous, est pourvu d'une porte
ue permettant de régler l'accès de
ın fond est entièrement occupé par
ette de fonte remplie d'eau; celle-ci
e l'échauffement du cendrier et par
lui des barreaux dont on évite ainsi
ın. Le chargement du foyer se fait
ıverture supérieure, qui est fermée

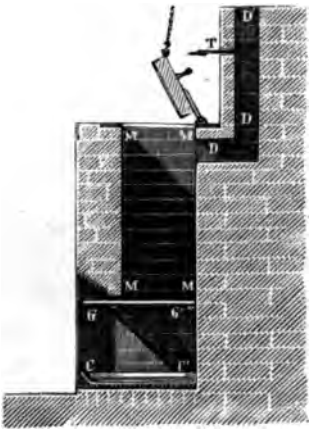


FIG. 35. — Fourneau à vent.

'en d'un tampon mobile qu'on manœuvre à l'aide d'une chaîne; quelque-
our plus de commodité, ce tampon est garni de galets roulant sur des
de fer disposées sur la maçonnerie, et se déplace horizontalement, ou

bien encore, comme l'indique la figure, il est garni en arrière de 2 tourillons autour desquels il se meut à la manière d'une porte; dans tous les cas, il est constitué par une sorte de boîte en tôle ou en fonte, garnie en dedans de briques réfractaires dont il présente la surface au foyer. Une trappe en fonte T, disposée dans la cheminée, sert à régler le tirage. Le fourneau à vent remplace la forge employée autrefois. Il convient mieux encore pour le chauffage au coke (§ 78) et au charbon des cornues (§ 79) que pour la combustion du charbon de bois.

78. CHAUFFAGE AU COKE. — La faible densité du charbon de bois limite beaucoup les températures que l'on peut obtenir par sa combustion. De plus, ses cendres étant fort alcalines, présentent l'inconvénient de se combiner à la substance des poteries réfractaires pour former des silicates fusibles, ce qui entraîne la destruction des vases et des fourneaux. Le coke qui est plus dense, permet d'atteindre des températures plus élevées; ses cendres sont en même temps moins alcalines. Pour l'employer, on le concasse en fragments de la grosseur d'une noix, qu'on sépare avec soin de la poudre. On l'allume avec un peu de charbon de bois. Il est surtout avantageux dans les fourneaux à réverbère, à moufle ou à vent; il brûle mal dans les fourneaux dépourvus d'un tirage actif.

79. CHAUFFAGE AU CHARBON DES CORNUES A GAZ. — Le charbon qui se dépose à la partie supérieure des cornues à gaz, étant très dense et ne laissant pas de cendres, est le meilleur des combustibles solides pour l'obtention de températures très élevées. Toutefois il ne brûle que difficilement; aussi s'emploie-t-il uniquement dans les fourneaux à vent, pourvus d'un bon tirage. On le concasse régulièrement, on sépare la poussière et on l'allume par un feu de coke, qui échauffe le fourneau.

B. — Chauffage au gaz.

80. GAZ DE HOUILLE. — Le gaz qui provient de la distillation de la houille est un mélange en proportions variables de formène et d'hydrogène; il contient de plus quelques centièmes d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures divers. Il brûle à l'air avec une flamme éclairante, en produisant de la vapeur d'eau et du gaz carbonique et en dégageant une quantité de chaleur assez considérable. Une canalisation fixe, en plomb ou en fer, l'amène au voisinage des tables de travail et des cheminées. Cette canalisation porte de place en place des robinets qui fournissent le gaz dans tous les endroits nécessaires; la meilleure disposition et la plus économique consiste à la construire avec des tubes de fer étiré sur lesquels les robinets sont vissés directement.

Les appareils dans lesquels on brûle le gaz étant d'ordina

iles, on les relie à la canalisation fixe par des tubes flexibles aoutchouc. A cet effet, les robinets de la canalisation et ceux brûleurs se terminent par des ajutages métalliques, de forme ide, ou mieux légèrement coniques et creusés perpendiculai- ient à leur direction de rainures circulaires à bords rabattus : introduit, en forçant un peu, ces ajutages dans les extrémités tube de caoutchouc; les parois élastiques de celui-ci s'appli- nt exactement sur le métal et pénétrant dans les rainures, on ient ainsi un joint étanche et susceptible de résister à une tion modérée, exercée sur le tube de caoutchouc dans le sens sa longueur.

es appareils de chauffage par le gaz sont extrêmement nom- ux, chaque constructeur possédant des modèles particuliers. ucoup sont imparfaits et ne produisent qu'une combustion omplète du gaz. Nous ne parlerons ici que de ceux dont age est le plus répandu dans les laboratoires de chimie.

1. BRULEURS A FLAMME ÉCLAIRANTE. — Lorsqu'on allume un jet de gaz de ille arrivant dans l'atmosphère, il brûle avec une flamme blanche, éclai- te. C'est sur ce fait qu'est basée la construction des appareils ordinaires clairage par le gaz. Le pouvoir éclairant est dû à la présence dans l'in- eur de la flamme, de particules de charbon qui proviennent de la des- tion ignée des hydrocarbures et qui se trouvent portées au rouge vif par haleur qu'engendre la combustion effectuée au contact de l'air.

ne semblable flamme n'est très chaude que superficiellement. Volumineuse rapport à la quantité gaz brûlée, elle pré- e une température enne relativement peu ée. De plus, si elle t au contact d'un corps l, elle dépose sur lui charbon. Lorsqu'elle n peu grande, la com- ion s'y fait incomplè- nt et elle devient fu- euse.

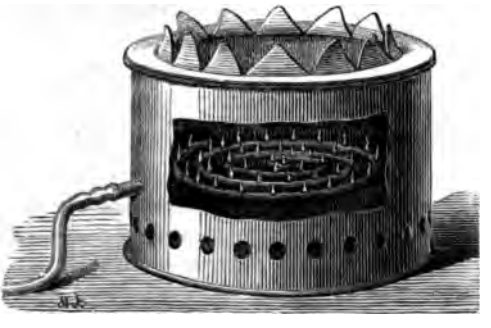


FIG. 36. — Brûleur à flamme éclairante.

lgré ces inconvé- ts, lorsqu'il s'agit de petits foyers, brûlant ou destinés à produire, au moins momentanément, des flammes très es, les brûleurs à flamme éclairante offrent de grands avantages, notam- t sous le rapport de la simplicité. On peut d'ailleurs leur donner des

dispositions qui amoindrissent beaucoup les inconvénients propres à une flamme volumineuse et assurent une combustion parfaite.

82. Les plus usités consistent en un tube de cuivre cylindrique, fermé à une de ses extrémités, relié par l'autre à la canalisation du gaz et percé, suivant sa génératrice supérieure, de trous très petits, régulièrement espacés. Le gaz s'échappe par ces orifices et brûle en autant de flammes séparées dont la longueur dépend du diamètre des trous et de la pression du gaz. On peut replier horizontalement sur lui-même un tube de ce genre et donner au brûleur des formes variées. Le plus souvent on le dispose en spirale de façon à rapprocher un grand nombre de flammes qui recouvrent la surface d'un cercle (fig. 36). Il est nécessaire de nettoyer fréquemment les brûleurs de ce genre dont les trous se garnissent peu à peu de matières solides; on y parvient facilement en introduisant une aiguille dans les ouvertures. Avec ce dispositif, les flammes étant très petites, il ne se dépose pas de charbon sur les objets à chauffer, placés au-dessus et à une certaine distance; d'autre part le chauffage ne peut jamais être fort actif.

83. On fait usage également de brûleurs analogues, dans lesquels chaque orifice est plus large et muni d'un *bec à fente* ou *bec-papillon*, tel que ceux qui éclairent les voies publiques. Chacun de ces becs est constitué par un petit tube que termine une calotte sphérique dans laquelle on a pratiqué une fente verticale. Le gaz s'échappe par cette fente en une lame aplatie et forme une flamme mince, dont l'épaisseur est réglée par celle de la fente elle-même.

Fig. 37. — Brûleur à becs-papillons multiples.

Pour l'éclairage, on doit rechercher les flammes épaisses. Pour le chauffage au contraire, on n'emploie que des flammes très minces, à peine éclairantes et dans lesquelles le gaz est immédiatement mélangé à l'air; on les obtient avec les becs des plus petits modèles. Un appareil composé d'un certain nombre de becs-papillons fixés sur une même monture (fig. 37), permet de brûler des quantités de gaz relativement considérables et par suite de produire beaucoup de chaleur. Il se maintient cependant allumé en ne consommant que fort peu de gaz, ce qui ne s'obtient pas facilement avec les appareils dont il sera parlé plus loin et dans lesquels le gaz brûle après avoir été préalablement mélangé d'air. Cette circonstance est précieuse pour le chauffage à température fixe au moyen des régulateurs de température (§ 105 à § 109). Les becs à fente en stéatite étant inaltérables, sont préférables aux becs métalliques, qui résistent mal aux vapeurs acides.

ɔRULEUR DE M. BUNSEN. — Si au lieu de brûler le gaz de pur, sous la forme d'un jet pénétrant dans l'atmosphère, nge préalablement ce gaz avec une proportion d'air crois- n voit la flamme devenir de moins en moins éclairante et ɛr progressivement de volume; il arrive même un mo- i l'oxygène de l'air est suffisamment abondant pour for- c le gaz un mélange détonant. La combustion se trouve ngulièrement activée par le mélange du gaz avec l'air, elle tend à devenir explosive : le volume de gaz com- brûlé, et par conséquent la quantité de chaleur déve- pendant un même temps, étant augmentée et de plus étant e dans un espace moindre, on conçoit que la température ıte soit plus élevée.

unsen a, dès l'année 1855, tiré un parti heureux des pro- spéciales que possède le mélange d'air et de gaz lorsqu'on ie comme agent de chauffage; le brûleur qu'il a ima- qui porte son nom, est resté depuis cette époque le plus ı dans les laboratoires.

ısiste (fig. 38) en un tube en laiton de 8 à 10 millimètres ètre et de 12 à 14 centimètres de hauteur, fixé verticale- r un pied de fonte, et fermé à ie inférieure par un ajutage suivant son axe; l'ajutage est un trou livrant passage au gaz ve par une tubulure horizon- es choses étant ainsi dispo- gaz, après avoir traversé le bas en haut, brûlerait à l'ori- ıérieur en une flamme éclai- Mais à la partie inférieure :, un peu en contre-bas de

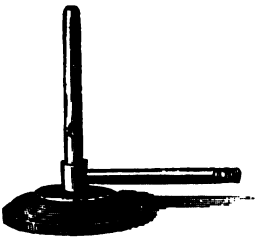


Fig. 38.
Brûleur Bunsen.

: ou tout au moins à sa hauteur, on a percé deux ou ıuvertures livrant passage à l'air : le gaz, arrivant dans il sous une pression qui ne doit pas être inférieure à centimètres d'eau, produit un jet vertical animé d'une vitesse, et entraîne avec lui l'air qui se trouve aspiré par ɛs latéraux. Pendant la translation de la masse gazeuse ube, le mélange du gaz et de l'air s'effectue, de telle sorte flamme obtenue à l'orifice supérieur est incolore ou

bleuâtre, rapide et très chaude, si les proportions relatives d'air et de gaz, réglées par les dimensions de l'appareil, sont convenables. Il est évident, d'ailleurs, que ces dimensions et par suite les proportions du mélange, doivent varier avec la composition du gaz et la pression à laquelle il est fourni par la canalisation.

Si la quantité d'air est insuffisante, la flamme reste un peu éclairante et est moins chaude. Si au contraire cette quantité est trop forte, la combustion devenue très rapide, se propage de haut en bas avec une vitesse supérieure au mouvement vertical de translation de la masse gazeuse et, se produisant dans l'intérieur du tube, vient s'effectuer irrégulièrement sur l'ajutage.

On observe facilement tous ces phénomènes en bouchant complètement l'arrivée de l'air d'un brûleur de Bunsen, qui donne ainsi une flamme molle et fuligineuse ; si on livre ensuite passage à des quantités d'air croissantes, on voit la flamme prendre de la vitesse et se décolorer enfin complètement. Lorsque, dans ces conditions, on ferme le robinet d'arrivée, de façon à diminuer progressivement la quantité du gaz, la flamme devient agitée, présente à la base une teinte d'un bleu vif, et ne tarde pas à s'abaisser dans l'intérieur du tube. Dès qu'elle a atteint l'ajutage, en s'éteignant en haut du brûleur, il n'est plus possible de la rendre normale en faisant arriver de nouveau une proportion de gaz convenable. Ce fait n'est pas sans présenter des inconvénients puisqu'il empêche de produire une flamme basse avec l'appareil ainsi disposé, sans faire varier en même temps l'arrivée de l'air.

Les appareilleurs donnent le plus souvent au trou d'admission du gaz dans la lampe une forme cylindrique ; c'est là une simplification de construction peu heureuse. Dans les brûleurs construits conformément aux indications de M. Bunsen, la section de cette ouverture présente la forme d'une étoile à trois branches, ce qui procure au jet gazeux une plus grande surface pour un même débit ; le contact du gaz et de l'air étant ainsi très notablement augmenté, la proportion d'air entraînée par le gaz, varie dans un rapport plus étroit avec la rapidité d'écoulement de celui-ci, et dès lors la lampe peut fonctionner convenablement en brûlant des quantités de gaz très variables.

On diminue beaucoup les conditions dans lesquelles se produit la combustion inférieure du brûleur, en donnant au tube un faible diamètre et une grande longueur. Elles sont moindres

d'ailleurs avec du gaz sous forte pression, la vitesse imprimée à la masse gazeuse étant alors plus considérable.

85. On supprime tout à fait les combustions irrégulières en réglant l'admission de l'air en même temps que celle du gaz. A cet effet, on pratique au bas du tube deux ouvertures seulement (fig. 39 et en coupe fig. 40) qui occupent ensemble moins de la moitié de la circonférence du cylindre métallique. Une virole que l'on peut mouvoir à l'aide d'une molette, enveloppe le tube; elle porte

Fig. 39.
Brûleur Bunsen à virole.

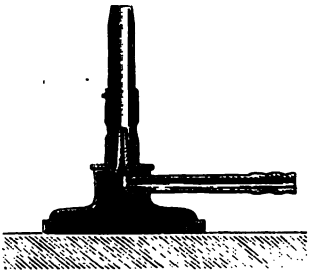


Fig. 40.
Coupe du brûleur Bunsen à virole.

deux ouvertures superposables à celles du cylindre; convenablement placée, elle n'intercepte pas l'arrivée de l'air, mais si on la tourne sur elle-même, elle recouvre peu à peu les ouvertures du tube devant lesquelles ses parties pleines se présentent, et finit par les obturer complètement. Le robinet d'arrivée permettant de régler le gaz et la virole mobile limitant à volonté l'accès de l'air, il est toujours possible d'obtenir une combustion convenable en proportionnant les volumes des deux fluides.

Fig. 41. — Brûleur Wiesnegg.

On construit aussi des brûleurs pourvus d'un obturateur analogue comme effet à la virole mobile, mais dont les mouvements sont reliés à ceux du robinet; en réglant l'arrivée du gaz, on

règle du même coup celle de l'air : tel est le brûleur de Wiesnegg (fig. 41).

86. La forme élevée du brûleur de Bunsen force parfois à surélever beaucoup les objets chauffés. Lorsqu'on reçoit le gaz sous une pression suffisante, on trouve avantageux de donner au tube du brûleur une forme cintrée (fig. 42), qui diminue notablement la hauteur de l'ensemble (M. Berthelot).

Fig. 42. — Brûleur Bunsen à tube recourbé.

87. La flamme des appareils précédents est allongée verticalement, à peu près cylindrique d'abord, puis conique vers l'extrémité. Dans beaucoup de cas il est utile de modifier sa forme. On y parvient en adaptant à frottement doux sur l'extrémité supérieure des brûleurs, des *couronnements mobiles* dits *têtes de becs*, de dispositions variables (fig. 43). Ceux que représente la

Fig. 43. — Couronnements mobiles pour brûleurs.

figure fournissent des jets divisés verticaux (gauche), ou une flamme large et aplatie (milieu), ou encore des jets horizontaux rayonnant autour du sommet du tube (droite).

88. *Brûleurs de M. Bunsen groupés.* — Les conditions de la combustion du gaz dans les brûleurs de Bunsen, limitent assez étroitement la quantité de gaz que l'on peut introduire dans chacun d'eux. Il est possible, en

nt plusieurs brûleurs semblables, de constituer des foyers de telle
ce que l'on désire.

les groupements de ce genre, on peut disposer les brûleurs de diffé-
nanières, suivant la forme des objets à chauffer. La figure 44 repré-
n fourneau à 9 becs, destiné au chauffage des objets circulaires.
on opère sur des objets allongés, sur des tubes par exemple, on dispose
leurs longitudinalement;
, on les surmonte de cou-
ents propres à aplatir la
dans un même sens et
celui qui est représenté
eu de la figure 43. Les
ux dits *grilles à analyses*
), disposés spécialement
s analyses organiques,
ent une disposition sem-
la combustion s'y produit
espace limité par quatre
s de briquettes de forme
able, lesquelles s'opposent
perditions de chaleur par rayonnement, et régularisent beaucoup le
ge.

Fig. 44. — Fourneau à brûleurs Bunsen multiples

n on peut régler par un seul robinet tout l'ensemble des brûleurs, ce

Fig. 45. — Grille à gaz pour analyses.

nue une même température dans toutes les parties du fourneau (fig. 44),
n au contraire, régler séparément chaque brûleur par un robinet parti-
(fig. 45), ce qui permet de varier à volonté l'intensité du chauffage
s différentes parties; cette dernière disposition est adoptée d'habitude
s grilles à analyses.

On utilise également les *rampes* de brûleurs de Bunsen pour le
ge des coffrets de moufles (§ 76), dans les *fourneaux* dits *à incinérer*

(fig. 46) ; bien que le coffret à chauffer ait une certaine longueur, on termine les brûleurs par des couronnements aplatis, disposés de façon à donner des flammes minces et parallèles entre elles. Les flammes de ce genre, recommandées depuis longtemps par M. Gore, produisent un contact plus parfait du gaz avec l'air atmosphérique et donnent des températures plus élevées que les flammes cylindriques.

Le groupement des brûleurs de Bunsen est encore opéré d'une autre manière, plusieurs becs aboutissant dans un couronnement commun. C'est un dispositif heureusement appliqué dans le brûleur à flamme circulaire, dit *bec Berzelius* (fig. 47), dont on se sert pour chauffer fortement des objets de moyennes dimensions. Une cheminée de tôle *c* que l'on fait reposer sur trois branches horizontales *bb'*, empêche les mouvements de l'atmosphère de se communiquer à la flamme et sert en même temps de support pour les objets à chauffer.

Fig. 46. — Fourneau à incinérer.

90. Bruleurs a couronne. — Ces appareils, auxquels on

Fig. 47. — Brûleur à flamme circulaire, dit *bec Berzelius*.

donne des formes variées, ne sont que des modifications du brûleur de Bunsen.

Les *modèles de M. Wiesnegg* (fig. 48) consistent en un lar

tube de fonte TG recourbé à 90 degrés, à la partie horizontale duquel est adapté un ajutage O, muni d'une amorce pour tube de caoutchouc; vers le haut, ce tube de fonte communique par des branches horizontales creuses, avec une couronne également creuse ABT, dont on a rendu la section visible par une coupure et qui est percée à sa partie supérieure d'orifices nombreux et de petit diamètre. Le gaz arrive avec vitesse par l'ajutage O; il entraîne aussitôt dans le tube large une certaine quantité d'air qui pénètre par un orifice pratiqué à la partie inférieure de ce tube; cet orifice circulaire est en partie visible en G, sur le bord

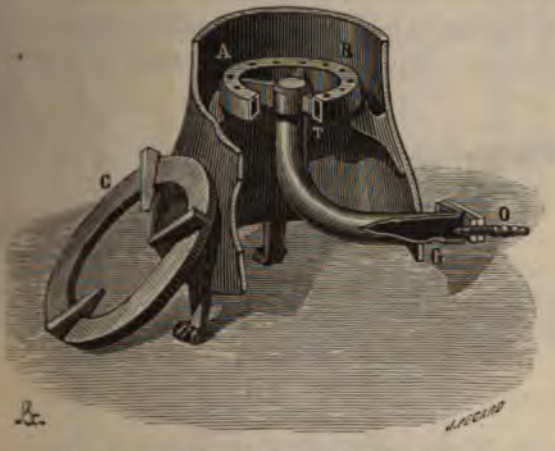


Fig. 48. — Brûleur à couronne de M. Wiesnegg

de la déchirure que l'on a figurée pour laisser voir l'ajutage. Dans le parcours de G en T, le mélange du gaz avec l'air s'effectue et le tout traversant les branches horizontales, puis la couronne, s'échappe par les ouvertures, au-dessus desquelles la combustion s'effectue en un grand nombre de petites flammes incolores ou bleuâtres.

Ce brûleur, qui est assez puissant, donne à l'air extérieur un accès facile; chaque jet gazeux enflammé s'y trouve entouré d'air sans cesse renouvelé; c'est là une condition indispensable de bonne combustion. Il peut être monté sur un pied à la manière du brûleur de Bunsen recourbé (fig. 42, p. 60); on le fixe également au milieu d'une enveloppe en fonte que l'on a supposée partiellement arrachée dans la figure 48, et sur laquelle

s'adapte un cercle de fonte C, destiné à supporter les objets chauffés.

91. Les *modèles de M. Bengel* (fig. 49) ne diffèrent pas en principe des précédents. Le gaz amené par le tube de caoutchouc G, pénètre par l'ajutage *g* dans un tube horizontal en fonte *t't*, et s'y mélange avec une certaine quantité d'air qu'il aspire par l'orifice A. Le tube *t't* se termine par une couronne creuse *cc'*, percée de trous *oo*, en nombre variable et larges de 6 à 8 millimètres; ces trous laissent échapper le mélange combustible. Les flammes produites sont analogues à celles du bec de Bunsen, mais un peu *molles*, la disposition horizontale de tout le système ne favorisant pas l'écoulement rapide du gaz; elles sont cependant bien en-

Fig. 49. — Brûleur à couronne de M. Bengel.

tourées d'air. D'autre part, ce brûleur constitué d'une seule pièce de fonte, est robuste et d'un nettoyage facile. Une poignée de bois P le rend maniable, alors même qu'il est chaud. Il est d'ailleurs fixé dans une enveloppe de fonte MNR servant en même temps de support aux objets chauffés.

92. Dans beaucoup de modèles du commerce, construits sur le même principe, les trous de sortie du gaz sont percés en grand nombre dans des pièces de fonte planes ou bombées. Lorsqu'un objet à chauffer est placé sur de semblables fourneaux, la combustion ne peut se faire régulièrement, les jets gazeux du centre ne recevant pas l'air extérieur en proportion suffisante. On perçoit alors l'odeur caractéristique et désagréable de l'acétylène qui se produit dans toutes les combustions incomplètes. Un pareil chauffage est défectueux et en même temps peu économique.

93. Bruleur de M. Perrot. — La disposition suivante (fig. 50) permet d'obtenir des températures atteignant jusque vers 1200°.

Le gaz arrive en G sous une pression que fait connaître le manomètre M

Il pénètre dans une couronne métallique horizontale, portant à sa partie supérieure un nombre d'ajutages variable avec les dimensions du fourneau. Ces ajutages, dont une déchirure faite en *d* montre l'arrangement, sont disposés circulairement et régulièrement espacés ; ils traversent une boîte métallique *cc'* superposée à la couronne, et viennent déboucher suivant l'axe de tubes cylindriques TT', fixés par leur base sur le dessus de cette boîte avec laquelle ils communiquent par leur orifice inférieur. Le gaz, s'échappant de la couronne par les ajutages, entraîne dans les tubes l'air de la boîte *cc'* ; cet air pénètre du dehors suivant la direction des flèches noires verticales. Chacun

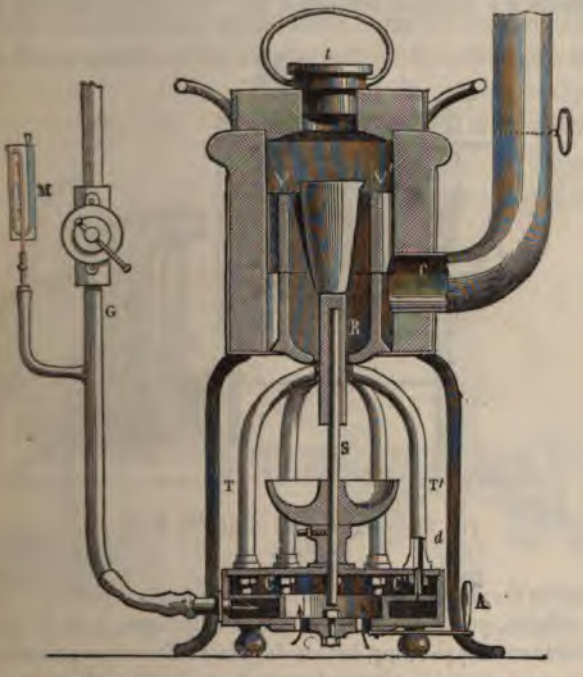


FIG. 50. — Brûleur de M. Perrot avec fourneau à creuset.

des tubes joue ainsi le rôle d'un brûleur de Bunsen; l'air qui y accède se règle d'ailleurs d'un seul coup à l'aide d'un obturateur que met en mouvement la manette A. Les tubes, d'abord verticaux, sont recourbés vers le haut à 90 degrés et viennent converger vers le centre de l'appareil, où ils débouchent autour d'un cylindre en terre réfractaire R que supporte une tige métallique S. Le gaz mélangé d'air et enflammé, entoure le cylindre réfractaire et pénètre dans le fourneau proprement dit, en changeant brusquement de direction. Le choc que subit dans ces conditions la masse gazeuse, contribue à la rendre homogène. Le fourneau est construit en terre réfractaire et à double enveloppe : au centre se trouve l'objet à chauffer, un creuset par exemple,

déposé sur l'extrémité du cylindre d'argile R ; la flamme, après avoir en
creuset dans son mouvement ascensionnel, se replie sur elle-même en
passe dans la seconde enveloppe, d'où les produits de la combustion s'é
pent par la cheminée C. La seconde enveloppe empêche le refroidisse
de la première par l'air extérieur. Un couvercle, muni de deux poig
latérales, forme le haut du fourneau ; il est percé d'une petite ouverture fer
par un tampon *t* qui permet de surveiller sans ouvrir trop largement.

94. Le même principe s'applique au chauffage d'objets de formes diver
La figure 51 représente un *fourneau à moufle* (§ 76) très usité aujourd'h
Les brûleurs B y viennent déboucher dans un orifice commun O et le

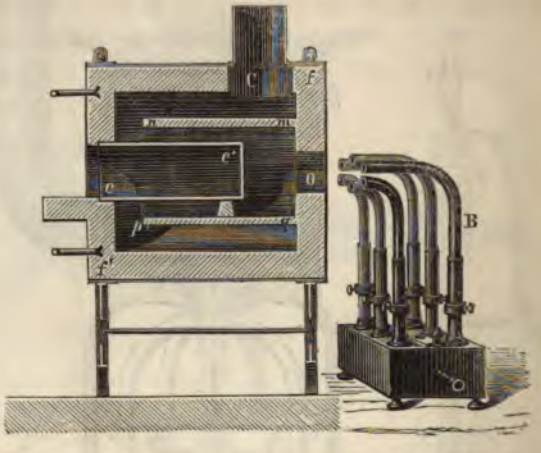


FIG. 51. — Fourneau à moufle de M. Perrot.

gazeux qu'ils fournissent vient se briser sur le fond du coffret *cc'*. La flam
entoure celui-ci, progressant vers sa partie antérieure, puis se replie aut
d'une double enveloppe *mnpq*, formée de pièces réfractaires, moulées et im
quées les unes dans les autres. Les produits de la combustion s'échapp
par la cheminée C.

95. CHALUMEAU A GAZ. — Tous les brûleurs à gaz dont il a
question jusqu'ici fonctionnent avec de l'air à la pression atm
sphérique. On obtient des températures plus élevées en brûlant
gaz avec de l'air pris sous une pression plus considérable.
moins compliqué des instruments produisant une combustion
ce genre, est le chalumeau à gaz, appelé aussi *lampe d'émaille
à gaz* (fig. 52 et en coupe fig. 53). Il se compose essentiellem
de deux tubes métalliques, de diamètres très inégaux, et ferm

à la partie inférieure, le plus petit *ad* occupant l'axe du plus grand *ll'*. Le tube extérieur étant mis en communication avec une canalisation de gaz de houille G, et le tube central *ad* étant relié à une source d'air comprimé A, si on allume les gaz qui s'échappent de l'extrémité supérieure du système, on obtient une flamme rapide, d'autant plus agitée que la pression de l'air est plus considérable, et dans tous les cas très chaude; cette flamme est le lieu de deux combustions simultanées, l'une extérieure due à l'air atmosphérique, l'autre intérieure produite par l'air qui s'échappe du tube central; quand cette dernière arrivée d'air est rapide, les deux combustions s'entremêlent. Des robinets, R et R', permettent de régler les proportions de gaz et d'air comprimé. Les propriétés de la flamme varient d'ailleurs avec la distance qui

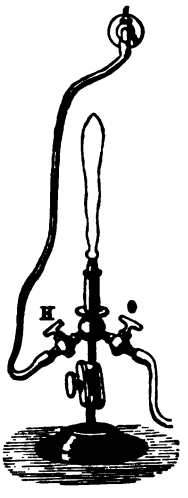


Fig. 52. — Chalumeau à gaz.

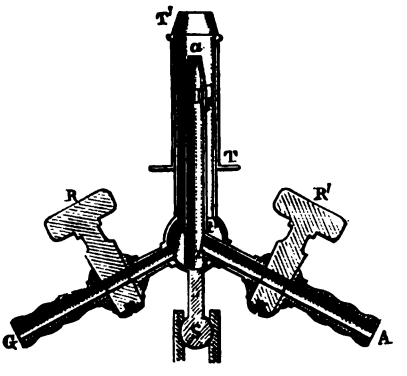


Fig. 53. — Coupe du chalumeau à gaz.

existe entre l'orifice du petit tube *a* et celui du grand, lequel est d'ordinaire en avant de l'autre; elles varient aussi avec les dimensions respectives des orifices.

On modifie la première circonstance au moyen d'un ajutage TT', mobile à frottement doux sur le tube extérieur qu'il peut prolonger d'une quantité variable; le mélange gazeux est d'autant plus intime, que le tube TT', dans lequel il s'effectue, est plus allongé. On modifie la seconde en changeant une pièce vissée et percée qui termine en *a* le tube d'arrivée de l'air. L'appareil est porté par un support articulé S, et peut recevoir toutes les positions voulues.

Dans certains modèles très simples, l'air comprimé est amené par un tube de verre, étiré au diamètre convenable et fixé au bas du tube extérieur par un bouchon de liège qu'il traverse suivant l'axe. Ce tube de verre peut ainsi être rapidement avancé, reculé, ou même changé.

Le chalumeau à gaz est d'un usage courant, surtout pour le travail du verre. On l'alimente le plus souvent d'air comprimé au moyen d'un soufflet vertical (fig. 54) que l'on met en mouvement avec le pied par l'intermédiaire d'une pédale. Un tube en caoutchouc sert à relier l'orifice de sortie du soufflet, au chalumeau que l'on place sur une table quelconque. On pré-

FIG. 54. — Soufflet mobile.

FIG. 55. — Table d'émailleur.

fère souvent surmonter le soufflet d'une tablette qui reçoit directement le chalumeau (fig. 55). Cette disposition constitue une *table d'émailleur* (1). Le soufflet fournit de l'air à des pressions variées, suivant qu'on presse plus ou moins énergiquement sur sa pédale; cette seule condition suffit pour modifier facilement la nature de la flamme que produit le chalumeau.

96. Le chalumeau peut être alimenté également avec de l'air comprimé fourni par les soufflerie de systèmes différents dont il sera question plus loin (voy. chap. XVI). On règle l'écoulement par un robinet. On est privé, il est

(1) Lorsqu'on ne dispose pas du gaz d'éclairage, on remplace sur la table d'émailleur le chalumeau dont il est ici question, par une lampe à huile ou à graisse, d'une mèche large qui plonge directement dans le combustible. On dirige le je comprimé vers la base de la flamme fuligineuse produite.

ai, dans cette circonstance, de l'avantage que possède le soufflet d'obéir au ouvement du pied et de fournir à volonté un courant d'air plus ou moins pide, sans que les mains de l'opérateur cessent leur travail. Il est facile ependant de commander par une pédale l'arrivée de l'air des soufflerie.

Ajoutons que l'on construit des chalumeaux dans lesquels le gaz de ouille et l'air sont chauffés avant d'arriver au chalumeau proprement dit : our cela, les deux gaz traversent préalablement des tubes métalliques roulés en spirale et plongés dans la flamme d'un brûleur de Bunsen. On btient ainsi une température notablement plus élevée.

97. Chalumeau de M. Schlœsing. — En brûlant un mélange bien homo- ène d'air comprimé et de gaz, on produit des températures plus élevées encore ue celles du chalumeau à gaz. C'est ce que M. Schlœsing a réalisé en allon- eant beaucoup le tube du chalumeau à gaz, au delà du point d'arrivée de l'air omprimé; le mélange s'effectue dans le parcours de ce tube et l'on obtient à l'extrémité une flamme en combustion dans toute sa masse.

Le chalumeau de M. Schlœsing est donc une sorte de brûleur de Bunsen très allongé, dans lequel l'agent d'entraînement est, non pas le gaz d'éclairage dont la pression est toujours faible, mais l'air comprimé.

98. Afin d'utiliser le chalumeau à gaz ordinaire ou celui de M. Schlœsing pour un chauffage énergique, il ne suffit pas de placer les objets au milieu de la flamme; l'air et le rayonnement sont, surtout pour les très hautes tempé- ratures, des causes de refroidissement trop efficaces pour qu'on atteigne ainsi un bon résultat. Il est nécessaire de les chauffer dans des fourneaux de terre qui les protègent et qui, en même temps, dirigent autour d'eux le dépla- cement des gaz en combustion. Les plus parfaits de ces fourneaux permettent d'atteindre la température de 1600° (M. Gore); ils sont pourvus d'une double enveloppe, qui force les gaz brûlés à se rabattre extérieurement sur l'enceinte au centre de laquelle se trouve le creuset chauffé.

MM. Forquignon et Leclerc ont fait construire un fourneau de ce genre, destiné à chauffer très fortement des objets de petites dimensions (fig. 56); cet appareil est particulièrement avantageux dans les analyses, pour faire des calcinations au creuset de platine ou de porcelaine. Alimenté avec un brûleur de M. Schlœsing, il produit la fusion du cuivre et de l'or dans l'espace de cinq à six minutes; avec un simple chalumeau à gaz, fonctionnant à l'aide d'un soufflet, il fournit un chauffage suffisant dans la plupart des cas.

Dans tous les appareils de ce genre, on se base, pour régler les propor- tions d'air et de gaz, sur les changements de coloration qu'éprouve une lame de cuivre exposée à l'action des gaz qui sortent du fourneau. Si le cuivre devient brillant par réduction de l'oxyde qui le recouvre, la flamme est trop riche en gaz combustible; s'il noircit fortement, l'air doit être diminué, la flamme contenant un excès d'oxygène (M. Schlœsing).

99. Chalumeau a oxygène. — L'azote de l'air n'est pas seulement inutile dans la combustion, il est nuisible puisqu'il absorbe pour s'échauffer jusqu'à la température de la flamme, une proportion considérable de la chaleur pro-

duite ; de plus, il augmente beaucoup le volume des flammes. Ces con
tions indiquent immédiatement qu'on doit remplacer l'air par l'oxygè
si on veut obtenir des températures plus élevées encore. Les apparei
on fait usage dans ce cas, ne diffèrent pas en principe des chalumea
cédents.

100. Toiles métalliques. — Les vases employés en c
étant le plus souvent en verre ou en porcelaine, seraie
quemment brisés si on les exposait directement à l'actio

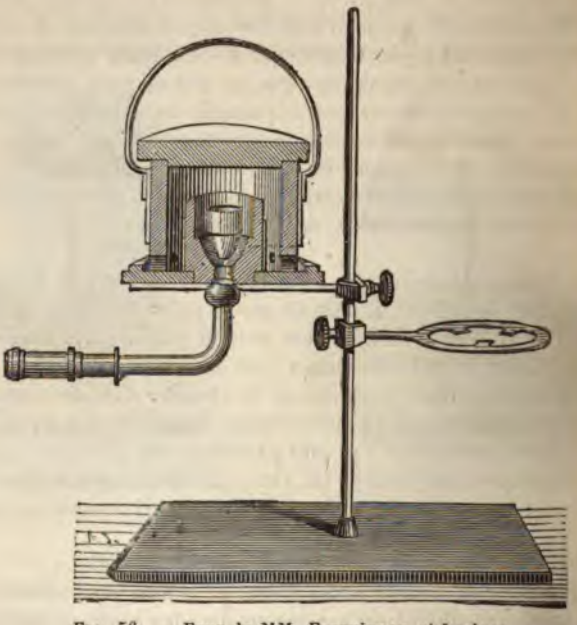


Fig. 56. — Four de MM. Forquignon et Leclerc.

fourneaux à gaz. Non seulement les flammes sont agitée
les courants d'air, ce qui détermine des variations brusq
température, mais encore elles sont espacées et chauffent in
ment les diverses parties de la surface. On évite les acciden
en résultent, par l'interposition de toiles métalliques. La co
tibilité du métal tend, en effet, à répartir uniformément l
leur dans la masse gazeuse qui traverse ces toiles.

On constate facilement l'action ainsi exercée, par l'expé
suivante. Sur un brûleur de Bunsen en combustion et d
a obturé les arrivées d'air, on abaisse une toile mét

ffisamment serrée et tenue horizontale, jusqu'à ce qu'elle arrive la moitié de la hauteur de la flamme (fig. 57); on constate ue cette flamme s'éteint au-dessus de la toile, la réfrigération roduite par cette dernière étant suffisante pour empêcher la ombustion de se transmettre au delà; les gaz qui s'échappent ont cependant combustibles, ainsi qu'on s'en assure en approchant une allumette. L'expérience peut d'ailleurs être renversée: plaçant la toile métallique un peu au-dessus de l'orifice d'un bec de Bunsen privé d'air, mais fourni de gaz et non allumé (fig. 58), on constate que l'on peut enflammer le mélange gazeux qui traverse la toile sans que la combustion se propage jusqu'au brû-

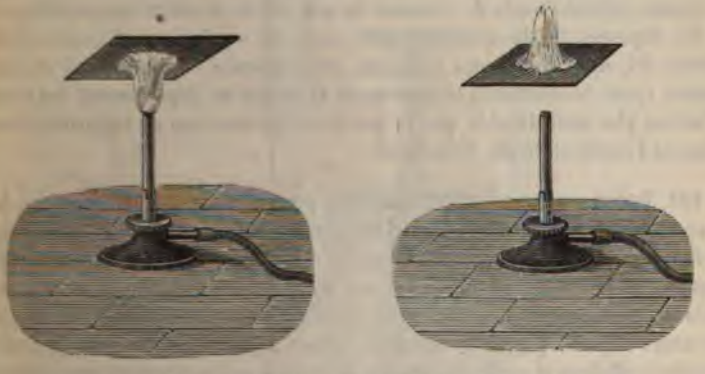


Fig. 57 et 58. — Action d'une toile métallique sur la flamme.

leur. En opérant de même avec un bec de Bunsen bien alimenté d'air, l'effet de la conductibilité peut devenir insuffisant; la toile rougit alors et la combustion, se transmettant au travers du tissu, descend jusqu'à l'appareil.

Les toiles de cuivre sont très efficaces à cause de la grande conductibilité de ce métal, mais elles fondent facilement et se percent. Les toiles de fer sont d'un bon usage si on évite de les déformer, les mouvements de flexion détachant l'oxyde dont elles se recouvrent et par lequel elles sont protégées d'une oxydation plus profonde.

101. Manomètres. — L'un des plus précieux avantages de l'emploi du gaz comme combustible, est la régularité. Toutefois celle-ci ne peut être obtenue que si le gaz amené aux appareils possède une pression constante, les volumes qui s'écoulent en un temps donné par un même orifice, variant beaucoup

avec la pression. Or cette condition n'est jamais remplie; les circonstances de la production et de la consommation de gaz, font qu'on observe journellement des variations de pression qui peuvent atteindre 10 et 12 centimètres d'eau. D'ailleurs la pression du gaz a une très grande influence sur le fonctionnement des brûleurs et ceux-ci, alors qu'ils ont été disposés pour consommer du gaz sous une certaine pression, ne peuvent être employés avantageusement avec du gaz sous une pression très différente. Il est donc nécessaire de connaître la pression du gaz à un moment donné.

Dans ce but on se sert de petits *manomètres* à eau (fig. 59), formés d'un tube de verre recourbé en forme d'U, ouvert aux deux bouts et contenant une colonne d'eau de 15 à 20 centimètres de longueur totale. Par un tube de caoutchouc, on maintient l'une des extrémités du tube de verre en communication avec la canalisation du gaz, l'autre extrémité restant ouverte dans l'atmosphère. La différence des niveaux de l'eau dans les deux branches, indique à chaque instant l'excès de pression du gaz sur la pression atmosphérique.

En disposant les branches du tube, non pas verticalement comme il vient d'être dit, mais fortement inclinées, on augmente la sensibilité du manomètre, toute dénivellation se traduisant alors par un déplacement des niveaux d'autant plus considérable que la position des branches se rapproche davantage de l'horizontale (M. Schoffield).

102. RÉGULATEURS DE PRESSION. — La pression variable du gaz reçu dans les canalisations, peut être régularisée au moyen d'appareils de divers systèmes.

Régulateur de M. Moitessier. — L'un des régulateurs de pression les plus simples est celui qui a été indiqué par M. Moitessier (fig. 60). Cet instrument présente beaucoup d'analogies avec les *régulateurs de Clegg* et *de Pauwels*, en usage depuis longtemps dans les usines à gaz. Le gaz, dont la pression d'arrivée est donnée par le manomètre M, entre dans l'instrument par le tube *ee'*, lequel est coudé, aboutit au centre du système et se termine par une ouverture circulaire à bords horizontaux; s'échappant par cette ouverture, le gaz passe dans une cloche métallique *cc'*, très légère, plongée dans l'eau d'un réservoir RR', jusqu'à un niveau inférieur à l'extrémité du tube *ee'*; il déplace partiellement l'eau que renferme la cloche et celle-ci se soulève aussitôt que son poids est devenu moindre que celui de l'eau déplacée. Au sommet de la cloche se trouve suspendue, au moyen d'une chaînette, une masse métallique ayant la forme de deux cônes réunis par leurs bases. Cette masse, dont le plus grand diamètre est supérieur à celui de l'ouverture horizontale du tube d'arrivée *ee'*, est engagée dans l'intérieur de celui-ci; étant reliée à la cloche, elle se soulève en même temps qu'elle et, si la longueur de la chaîne est convenable, après avoir engagé sa pointe dans l'orifice du tube, elle intercepte de plus en plus et bientôt complètement, le passage du gaz.

D'autre part, un second tube *s*S, ouvert dans la cloche au-dessus du niveau maximum de l'eau, met, par le robinet S, le gaz intérieur en communication avec le brûleur; il porte un manomètre M' indiquant la pression dans la cloche. Si on ouvre le robinet S, le gaz s'écoule, la pression intérieure diminue, un mouvement de l'eau correspondant s'effectue et, le poids du liquide déplacé diminuant, la cloche s'abaisse entraînant la soupape; le gaz de la canal

tion pénètre alors de nouveau dans la cloche en *ee'* et rétablit aussitôt les nditions primitives. Par une série d'oscillations rapides, un régime ne tarde s à s'établir et l'appareil en équilibre fournit un courant de gaz dont la ression ne peut varier sans qu'un mouvement de la cloche la rétablisse médiatement. L'équilibre obtenu et par suite la pression du gaz à la sortie, pendant uniquement du poids du système mobile, il suffit de faire varier ce oids à volonté pour changer en même temps la pression du gaz à la sortie lui donner telle valeur qui est nécessaire. A cet effet, par l'intermédiaire une tige cylindrique, traversant à frottement très facile une douille D, fixée

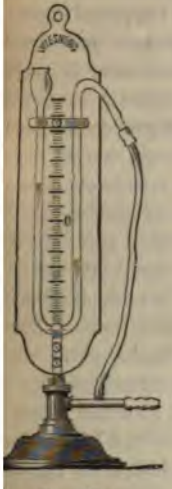


Fig. 59.
nomètre pour mesurer
a pression du gaz.

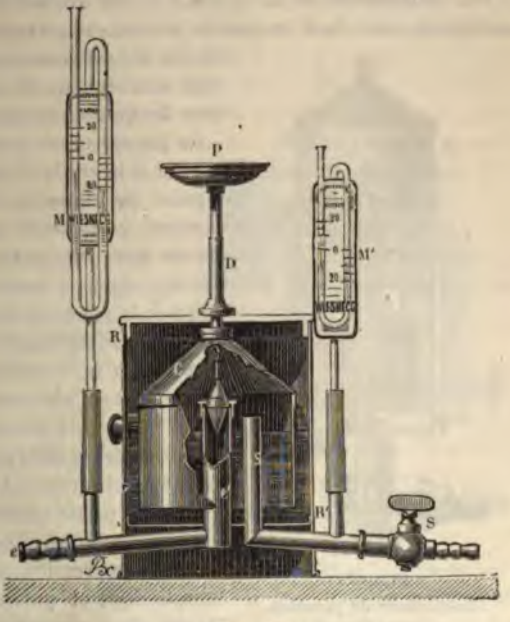


Fig. 60.
Régulateur de pression de M. Moitessier.

le couvercle du réservoir à eau, la cloche supporte un petit plateau P, sur uel on place une charge de poids telle que le manomètre M' indique la ession voulue. On doit maintenir le gaz en écoulement pendant le réglage. La pression maximum pour laquelle on peut régler l'appareil est, évidemnt, un peu inférieure à la pression minimum du gaz à l'arrivée; celle-ci st connue que par l'observation fréquente d'un manomètre, et existe d'oraire dans les canalisations vers le milieu du jour. La même circonstance t que l'usage des régulateurs de pression, si avantageux pour le chauffage gulier ainsi que pour l'éclairage, doit être évité dans tous les cas où l'emi du gaz sous une pression aussi élevée que possible est nécessaire.

Le régulateur précédent suffit très bien pour se mettre à l'abri des sses variations de pression. Sa sensibilité et sa précision sont cependant

assez limitées; les principales causes d'erreur sont : 1° les frotteme de la tige; 2° les changements sensibles du poids de la cloche, résultant poussées différentes qu'elle subit dans ses diverses positions d'immersi 3° l'effet variable exercé de bas en haut sur la soupape, par le gaz arrive sous une pression sans cesse modifiée.

Un seul régulateur de pression peut alimenter plusieurs brûleurs indé dants, chacun de ces brûleurs consommant une quantité de gaz propo nelle à la section de son orifice d'écoulement.

103. *Régulateur de M. Giroud.* — M. Giroud a adopté des dispo analogues, mais dans lesquelles les actions perturbatrices se trouve librées et les frottements diminués ; il a c ainsi des régulateurs assez parfaits, m nous devons nous borner à décrire somma

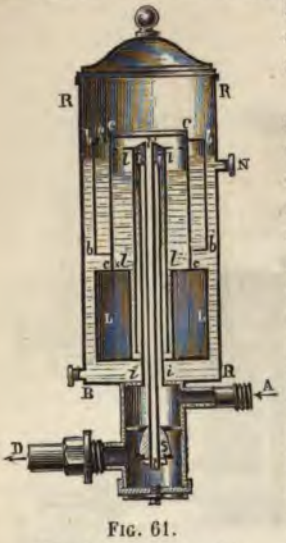


FIG. 61.
Régulateur de pression de M. Giroud.

Le gaz arrive en A dans l'appareil (fi se rend à la sortie D en passant par verture circulaire que commande la conique S. Celle-ci est reliée à une mobile *cccc*, en partie plongée dans l' une tige rigide et creuse *tt'*, qui met en nication le gaz de la cloche avec le gaz d la pression intérieure de la cloche e la pression à la sortie qu'il s'agit d Le système est maintenu en équilibre p LL. Jusqu'ici le principe est identiqu des régulateurs cités plus haut; voici m les particularités : 1° la cloche porte haut et en partie immergée dans l'eau, à air qui annule son poids ; pour que l tant ait une pression supérieure à la pr mosphérique et puisse s'échapper de l il est donc nécessaire de déposer su de la cloche des poids dont la quantité pression à la sortie; 2° le gaz arrivant en A exerce de haut en b soupape S, une poussée variable avec la pression à l'arrivée ; cet est équilibrée au moyen d'une seconde cloche *llll*, cylindrique, d diamètre que la soupape S, fixée à la tige qui porte celle-ci et quelle le gaz d'arrivée pénètre par un tube *iiii*, dont la tige *tt'* l'axe : la pression de bas en haut exercée par le gaz d'arrivée sur de la cloche *llll*, compense la pression égale et de sens contraire par lui sur la soupape; 3° la cloche *cccc* est entourée d'un cylindre *bb* daire avec elle, fermé en haut, ouvert en bas, mais plongeant dans communiquant avec l'atmosphère par un petit orifice *o*; cette disposition un frein à air qui arrête les mouvements trop brusques de l'appareil, la mobile ne pouvant monter ou descendre qu'autant que l'air a pu rentre l'espace annulaire *bbbb* ou en sortir.

Le régulateur de M. Giroud peut fournir un débit considérable. Il co

lement dans un laboratoire pour régler la pression dans une section nalisation alimentant les divers brûleurs dont le fonctionnement doit égularisé.

. RÉGULATEURS DE DÉBIT. — On a donné ce nom ou celui de *rhéo-*, à des instruments qui ne régularisent pas, comme les précédents, la on du gaz, mais qui modifient son écoulement de telle manière qu'il se des volumes constants pendant des temps égaux. C'est là une autre n de la régularisation du chauffage.

héomètre de M. Giroud (fig. 62) se compose d'un cylindre creux GGGG, quel est vissé un couvercle et dans l'intérieur duquel se trouve une *cccc*, très légère, percée d'un pe- fice *o* et recevant le gaz par le , qui occupe l'axe du cylindre. Le cle est percé au centre d'un trou ire qui fait communiquer l'inté- le la boîte avec le tube de sortie te ouverture peut être bouchée t ou en partie par un cône métal- , fixé à la cloche et se soulevant me temps qu'elle ; le mouvement illeurs dirigé par une tige *t* mo- ans un guide fixe. Le cylindre noitié rempli d'eau ou mieux de ine. Quand le gaz arrive en A, il e le liquide dans la cloche ; celle- soulève bientôt et se met dans une n d'équilibre, le cône S obturant tie l'orifice de sortie. On démon- dans ces conditions, la différence entre les pressions à l'entrée et à ie est constante (1); or l'orifice *o* débite le gaz précisément sous une on égale à cette différence, et son débit est dès lors constant, c'est-à- u'il fournit toujours un même volume de gaz dans des temps égaux. ie le gaz puisse se dépenser, la cloche prendra une position telle qu'il autour du cône de la soupape S et dans le tube de sortie B, le même e de gaz qui passe en *o*. Pour rendre variable à volonté le volume du urni d'une manière régulière par l'appareil, il faudrait donc faire la grandeur de *o*. Pratiquement, on arrive au même résultat au d'un tube recourbé *mnp*, qui vient prendre le gaz sous la cloche et ie au-dessus du niveau du liquide NN ; un robinet à vis V permet d'agran- le diminuer ou de supprimer la communication, c'est-à-dire d'augmenter

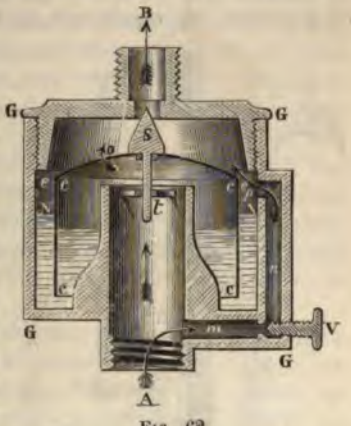


FIG. 62.
Rhéomètre de M. Giroud

Soit N la section de l'orifice d'écoulement de la cloche, π le poids de la cloche, pression du gaz à l'arrivée, p' la pression du gaz au-dessus de la cloche ; on s la position d'équilibre, $pN = \pi + p'N$, d'où l'on tire $p - p' = \frac{\pi}{N}$; $p - p'$ nc constant.

plus ou moins ou de ne pas augmenter du tout la section d'écoulemer une différence de pression constante.

Chacun de ces appareils ne convient que pour alimenter un seul foy fois.

105. Régulateurs de température. — Le chauffage par le gaz au des régulateurs de pression ou des régulateurs de débit, est soum nombreuses influences capables de modifier beaucoup les tempé produites. Il suffira de citer les mouvements de la température an l'inconstance de la composition du combustible, l'échauffement du environnant, etc. Dans les expériences où quelque précision est néc on a recours aux régulateurs de température. Ces instruments très sont presque tous fondés sur le principe : les dilatations et les c tions d'une même masse solide, liq gazeuse, plongée dans l'enceinte c sont utilisées pour fermer ou l'orifice d'écoulement du gaz brû

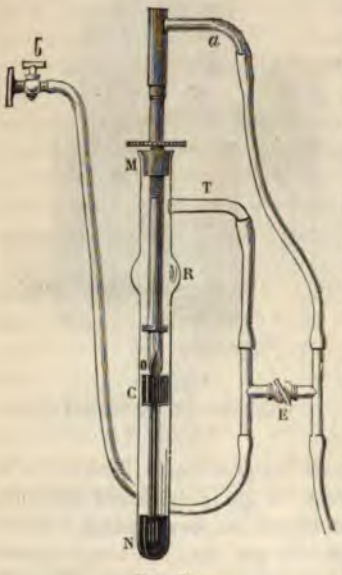


Fig. 63.
Régulateur de température de M. Bunsen.

En général, aucun régulateur pérature ne fonctionne bien lor gaz sur lequel il agit, subit des tions de pression brusques et impor Il est donc bon de n'employer ces ments qu'avec du gaz dont la p a été préalablement régularisée, a d'une manière approchée.

106. *Régulateur de M. Bunsen.* — Le premier régulateur de température imaginé par M. Bunsen (fig. 63). Le gaz arrivant en *b*, pénètre par une t T dans un tube de verre MN boucl partie inférieure et contenant d cure jusqu'en *o*. Ce tube est jusqu'à un renflement R dans l'e chauffer, dont le mercure prend pérature. Suivant que cette température s'élève ou s'abaisse, le niv mercure monte ou descend. C'est ce mouvement que l'on utilise. rendre plus sensible, on divise le réservoir à mercure en deux par une cloison C, que traverse un tube de verre plongeant jusqu'en l'air reste emprisonné sous cette cloison lorsqu'on garnit l'instrum métal, et ajoute sa dilatation relativement considérable à celle de ce On peut encore remplacer ce réservoir d'air par une ampoule de ve verte par le bas, maintenue plongée dans le mercure et contenant d Dans tous les cas, l'orifice supérieur de l'appareil porte en M un b traversé à frottement par un tube de fer *oa*, servant à la sortie du

be ouvert à la partie inférieure par un biseau ou mieux par une fente, re passage au gaz tant que l'orifice de sortie n'est pas plongé en *o* dans le ercure, mais se trouve obstrué dès que le niveau s'est élevé suffisamment. Pour se servir de l'instrument, on relève le tube métallique de manière à gager son orifice, on ouvre le robinet de gaz *b*, on plonge RN dans l'eninte à chauffer et on allume le brûleur qui communique avec *a*. Lorsque l'eninte a atteint la température voulue, on abaisse le tube métallique jusqu'à que le brûleur reçoive une quantité de gaz très faible, trop faible dans us les cas pour être suffisante. L'appareil est alors réglé. Si en effet la temrature de l'enceinte s'abaisse, le mercure descend, découvre la fente du be métallique, et livre au gaz un passage plus large; si au contraire la temrature s'élève, le mercure monte et ferme de plus en plus l'orifice. Ce mier mouvement pourrait provoquer l'extinction; on empêche cet accident se produire en pratiquant dans le tube métallique, entre M et *o*, à un veau que le mercure ne saurait atteindre, une petite ouverture assurant le ssage constant d'une quantité de gaz très faible, mais suffisante pour mainir le brûleur en combustion.

Ce régulateur peut avoir telle sensibilité que l'on veut, le volume de l'air fermé sous le mercure, pouvant être augmenté indéfiniment. Ses princiux inconvénients résident dans la fragilité de sa construction, dans l'étroisse des limites de température entre lesquelles il peut servir sans modifition, et enfin dans l'altération de la surface mercurielle qui se sulfure au ntact du gaz insuffisamment épuré.

L'altération du mercure fait qu'il est préférable de ne pas diriger dans le gulateur tout le gaz consommé, et de placer en E par exemple, un binet de communication permettant d'envoyer directement au brûleur une rtaine quantité de gaz n'ayant pas passé par le régulateur. Il suffit que tte quantité soit notablement inférieure à celle qui est nécessaire pour aintenir la température voulue, le reste passant seul par l'appareil. Ce ispositif évite en même temps toute extinction et permet de supprimer la etite ouverture du tube de fer; il doit d'ailleurs être recommandé pour la lupart des régulateurs de température.

107. ***Régulateur de M. Raulin.*** — Ce régulateur (fig. 64) est entièrement onstruit en fer, et par conséquent très robuste. Il présente de plus l'avantage le pouvoir fonctionner entre des limites de température écartées.

Il a la forme générale d'un thermomètre : un réservoir RR′, très allongé t contenant du mercure, est terminé à sa partie supérieure par un tube le plus petit diamètre *tt′*, surmonté lui-même d'une sorte de boîte évasée. e réservoir étant placé dans l'enceinte chauffée, le mercure se dilate ou se ontracte suivant les variations de température de cette enceinte, et par es mouvements ouvre ou ferme l'orifice du tube de sortie *ll*D. C'est, on le oit, le principe du régulateur de M. Bunsen. Toutefois, l'appareil étant peu agile, on ne craint pas d'augmenter son poids, et on peut, en agrandissant le éservoir, lui donner telle sensibilité qu'on veut. Afin d'étendre les limites e température entre lesquelles il peut agir, M. Raulin a imaginé un rrangement assez heureux qui équivaut à une modification facultative du

volume du réservoir. Par la partie supérieure de l'appareil pénètre, en traversant une boîte à étoupe *b*, une tige cylindrique en fer TT′ que l'on peut enfoncer plus ou moins dans le liquide ; la température à laquelle le mercure viendra obturer l'orifice de sortie du gaz *ll*, sera d'autant plus faible que la tige aura été plus profondément enfoncée, le volume du contenant se trouvant diminué de celui de la partie de la tige immergée. Sur le côté de la boîte, un petit robinet *r* fait communiquer par un canal *ce* l'arrivée du gaz A avec la sortie D, alors même que l'orifice *ll* est fermé par le mercure ; il permet de laisser passer constamment une quantité de gaz destinée à maintenir le brûleur en combustion. Ce robinet, d'un réglage délicat, est inutile si on adopte la disposition recommandée à la fin du § 106 ; il est alors préférable de le supprimer.

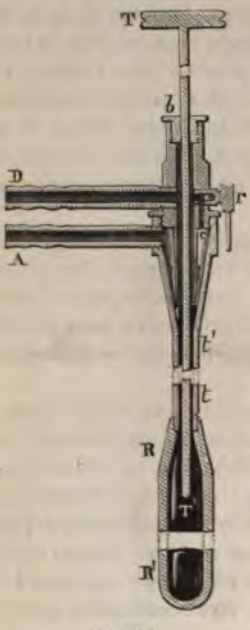


FIG. 64.
Régulateur de température de M. Raulin.

En recourbant le tube étroit *ll′*, sans cesser de le maintenir vertical sur une longueur suffisante pour permettre les mouvements de la tige TT′, on peut donner au réservoir telle position qui convient. Les indications générales fournies pour le régulateur de M. Bunsen (§ 106) sont applicables à celui-ci. Ajoutons cependant que le remplissage de l'instrument exige certaines précautions destinées à chasser du réservoir toute trace d'air et d'humidité : le mieux est de l'effectuer en faisant bouillir le mercure comme dans la construction d'un thermomètre.

108. *Régulateur de M. Schlœsing.* — Dans les dispositifs précédents, le mercure se sulfure au contact du gaz d'éclairage et se recouvre de matières pulvérulentes ; celles-ci nuisent au fonctionnement et doivent être enlevées de temps en temps. L'appareil suivant (fig. 65) évite tout contact du gaz avec le mercure ; de plus il permet qu'en changeant la quantité du mercure, on l'utilise aux températures les plus variables. Un réservoir thermométrique RR′ en verre et plein de mercure, porte, soudée vers le haut, une branche horizontale dont la section terminale M a été bordée à la lampe et légèrement évasée. Sur le rebord ainsi formé, on a fixé par un cordonnet de soie une membrane de caoutchouc tendue. Le tube thermométrique lui-même se termine, à sa partie supérieure, par un robinet en verre L que surmonte un petit entonnoir. Le robinet étant ouvert et l'appareil rempli de mercure, si l'on plonge le réservoir dans un milieu chauffé, le mercure se dilate, traverse partiellement le robinet et se rend dans l'entonnoir ; si de plus, à un moment donné, on ferme le robinet, la température continuant à s'élever, la dilatation refoule le mercure dans la branche horizontale, et repousse la membrane de caoutchouc qui prend une forme de plus en plus convexe. C'est cette déformation du caoutchouc qui est

fermer le passage du gaz allant au brûleur. A cet effet, un
ir de verre à quatre branches est fixé en F par l'une de ses
traverse le tube RM ; son ouverture opposée porte le tube
gaz E ; celui-ci, qui vient s'ouvrir précisément en face de la
dans son voisinage, en est séparé par une lame métallique,
ible MM', suspendue par un bouchon à la troisième branche.
embrane se gonfle, elle repousse la lame qui vient s'appliquer
u tube EM, et ferme l'arrivée du gaz. Ce dernier qui se rend au
quatrième branche S, brûlant aussitôt en quantité moindre, la
diminue, la membrane se
e la suit et le gaz s'écoule
en fait, il ne tarde pas à
at d'équilibre correspondant
ure à laquelle le robinet a
ne petite encoche latérale,
out du tube d'arrivée, livre
nstant à une quantité de gaz
r éviter les extinctions.
ensable d'ouvrir le robinet
se refroidir l'appareil, la
mercure dans le réservoir
déterminer la rupture de la
elle-ci doit d'ailleurs être
ssez fréquemment. Pour
nconvénients dus aux déplaappareil très lourd construit
entoure d'un manchon mérvoir et le tube qui le sur-

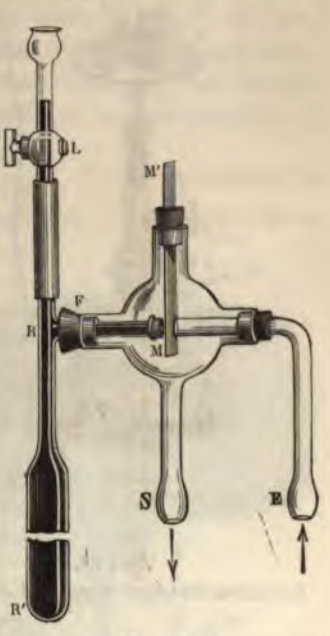


FIG. 65.
Régulateur de température de M. Schlœsing.

uteur de M. d'Arsonval. —
t auquel MM. d'Arsonval et
donné différentes formes,
gler la température des enfées au-dessus du point
lu mercure. Il se compose
réservoir thermométrique R en verre, plein d'air et fixé par l'exn tube étroit, à un petit tube en cuivre *t*, très fin et flexible.
aboutir à une boîte métallique, rigide, fermée à sa partie supéne membrane de caoutchouc 1 : les dilatations de la masse
voir R que l'on place dans l'enceinte chauffée, se transmetteur de la boîte par le tube en cuivre et soulèvent plus ou moins
de caoutchouc. Cette dernière étant légèrement perméable
maintient une seconde 2, au-dessus d'elle, en interposant une
cérine ; les mouvements sont dès lors communiqués de la preane à la seconde par l'intermédiaire de ce liquide qui rend le
rméable à l'air. Les membranes en se soulevant repoussent

verticalement une soupape 3 qui vient s'appliquer sur l'orifice d'arrivée du gaz et le ferme; cet orifice termine horizontalement un tube vertical recevant le gaz par l'ajutage 5. La température à laquelle se fait la fermeture peut d'ailleurs être modifiée en changeant la pression de l'air dans l'appareil. Dans ce but, la soupape porte en son centre une tige métallique qui traverse le tube d'arrivée et se termine par un plateau 9 : en chargeant ce dernier, on augmente le poids que l'air contenu dans R doit soulever pour mouvoir la soupape et par suite, on augmente la pression que cet air doit avoir pour qu'il puisse effectuer ce mouvement. Un tube en caoutchouc mince, fixé d'un bout à la tige qui supporte le plateau 9, de l'autre, au tube d'arrivée du gaz que cette tige traverse, rend étanche le joint nécessaire entre ces deux parties de l'instrument sans gêner les déplacements de la soupape. Un robinet 6, fixé à la boîte et communiquant librement avec la canalisation, permet d'envoyer directement au brûleur et sans passer par la soupape, le volume de gaz nécessaire pour prévenir les extinctions.

FIG. 66.
Régulateur de température de M. d'Arsonval.

Cet appareil présente l'inconvénient de ne régler la température d'une enceinte qu'après des tâtonnements parfois assez longs. On a remédié partiellement à ce défaut en mettant l'air du réservoir en communication avec un manomètre à mercure : on admet alors qu'à chaque pression de cet air correspond une température déterminée et que la reproduction de cette pression ramène la même température. Diverses causes rendent ces coïncidences incertaines. Un régulateur ainsi muni d'un manomètre se trouve représenté dans la figure 70 (p. 84).

D'autre part, sous une forme très analogue, le même système peut servir pour le chauffage d'une chaudière à vapeur jusqu'à une pression déterminée, qu'il maintient ensuite invariable ; il suffit pour cela de faire agir directement la vapeur de la chaudière sur la membrane, à la manière de l'air du réservoir dans le cas précédent.

C. — Chauffages divers.

110. Chauffage a l'alcool. — L'alcool, très utilisé comme combustible avant l'introduction du gaz, est beaucoup moins employé aujourd'hui. La température peu élevée de sa flamme, et surtout les droits dont il est chargé, sont les principales raisons de son abandon. Son avantage le plus marqué est de donner, en brûlant sur une mèche épaisse et sans précautions spéciales, une flamme non fuligineuse et même non éclairante. Les lampes à alcool dont on fait encore usage consistent en une bouteille de forme basse (fig. 67), contenant l'alcool dans lequel plonge une mèche de coton tordu ; celle-ci traverse le goulot de la bouteille et

Fig. 67. — Lampe à alcool.

se trouve maintenue par un tube de laiton, reposant sur l'orifice par un disque plus large. La combustion se fait sur la portion extérieure de la mèche. Une petite cloche de verre rodée sur le goulot, empêche l'évaporation de l'alcool lorsque la lampe est éteinte.

Fig. 68. — Lampe à double courant d'air de Berzelius.

111. La *lampe de Berzelius* (fig. 68) est encore usitée quelquefois, à défaut de gaz, pour chauffer les creusets d'analyse. Pourvue d'un large réservoir annulaire, elle est à niveau sensiblement constant, ce qui assure l'alimentation régulière de la mèche. Elle est aussi à double courant d'air, c'est-à-dire que la mèche est circulaire, et donne une flamme cylindrique à laquelle l'air accède intérieurement aussi bien qu'extérieurement.

112. Chauffage au pétrole. — L'industrie fabrique des fourneaux de cuisine chauffés au pétrole léger (essence de pétrole) et au pétrole lampant (huile de pétrole); ces brûleurs peuvent être utilisés dans les laboratoires dépourvus de gaz, pour les mêmes usages que les brûleurs à gaz de Bunsen (§ 84) ou les fourneaux à couronne (§ 90 et 91).

H. Sainte-Claire Deville a montré que le pétrole lourd, autrement dit les parties les moins volatiles et les plus denses des pétroles naturels, ainsi que les huiles lourdes de houille et de schiste, peuvent être employés économiquement pour la production des températures très élevées. Les grilles qu'il a fait disposer pour ce chauffage s'adaptent aux fourneaux les plus divers; le combustible qu'elles consomment étant très riche en charbon, elles doivent être abondamment pourvues d'air par un tirage énergique. La figure 69 représente une grille de ce genre, vue des deux côtés. L'appareil n'est

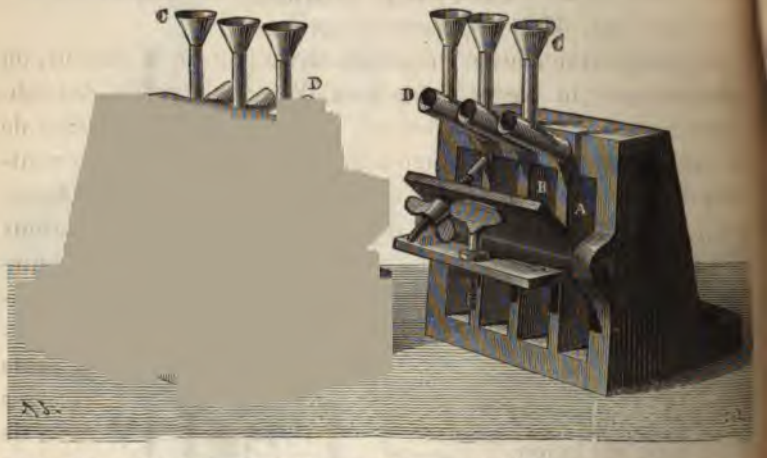


Fig. 69. — Grille de H. Sainte-Claire Deville, pour le chauffage aux hydrocarbures (face intérieure au fourneau et face extérieure).

autre chose qu'un bloc de fonte, percé de trous allongés, A et B; entre ces trous se détachent des barreaux creusés sur leur face antérieure, qui est inclinée, d'une rainure aboutissant à un conduit OD, dans lequel on fait couler du pétrole tombant d'un réservoir dans les entonnoirs C. La grille a une section verticale rectangulaire et s'applique exactement à une ouverture de même forme, disposée dans la paroi du fourneau à chauffer, les rainures étant tournées vers l'intérieur de celui-ci. Chacune des fentes telles que A et B livre passage à l'air qui pénètre dans le foyer. Le pétrole lourd étant allumé au moyen d'un peu de papier ou d'étoupe qu'on a imprégné de combustible, brûle bientôt sur chaque barreau et forme des flammes planes, séparées par autant de lames d'air, condition très favorable à la production d'une température élevée. Le peu de liquide qui a pu échapper à la comb pendant l'écoulement dans les rainures, est recueilli par une rigole rieure où s'achève la combustion. La vitesse d'arrivée du combu

dans les entonnoirs, et par suite la quantité d'hydrocarbure brûlé dans un temps donné, peut être réglée par des robinets adaptés aux réservoirs. Enfin deux lames métalliques, mobiles extérieurement sur une charnière horizontale, servent à limiter l'arrivée de l'air dans les fentes; elles sont maintenues dans les positions voulues, par des vis calantes.

MM. Agnellet frères brûlent les mêmes combustibles liquides ou semi-liquides d'une autre manière dont le seul inconvénient est de nécessiter l'emploi de l'air comprimé. Leur appareil est un véritable *pulvériseur* : l'air, en se détendant, chasse devant lui le liquide qu'il divise finement et qu'il transforme en une sorte de poussière. Cette dernière étant en suspension dans l'air, forme avec lui un mélange combustible.

2.

CHAUFFAGE INDIRECT

113. — Dans le but de régulariser l'action de la chaleur, on interpose souvent entre le foyer et l'objet à chauffer, des substances formant *volant de chaleur*, c'est-à-dire emmagasinant de la chaleur lorsque le chauffage augmente d'intensité, et la restituant dans le cas contraire. Ces intermédiaires peuvent affecter tous les états physiques. Les intermédiaires liquides et gazeux présentent sur les solides cet avantage que la mobilité de leurs particules, et surtout les mouvements que leur impriment les variations de densité occasionnées par les changements de température, contribuent beaucoup à établir une répartition uniforme de la chaleur. A la vérité les gaz et les vapeurs possèdent des masses assez faibles qui ne leur permettent d'emmagasiner que peu de chaleur; les dernières, d'autre part, peuvent intervenir utilement si on tire parti des phénomènes calorifiques qui accompagnent leur production et leur condensation.

A. — Intermédiaires solides.

114. Bains de sable. — Le bain de sable, très employé surtout avant la vulgarisation du chauffage par le gaz, se compose d'un vase quelconque, métallique de préférence et de forme aplatie, renfermant du sable sec. Ce vase est disposé sur un fourneau; en hiver, on utilise souvent dans ce but le dessus des appareils qui chauffent le laboratoire lui-même. Les vases à chauffer sont placés sur le sable; on les y enfonce d'autant plus profondément, qu'on veut élever davantage leur température. Le bain de sable doit être établi sous une cheminée destinée à entraîner les

vapeurs émises par les réactifs chauffés. Il peut encore, dans le but de diriger l'accès de l'air sur les objets chauffés, être recouvert d'une cage vitrée qu'on ouvre à volonté.

Dans quelques circonstances particulières, on remplace le sable par une poudre métallique grossière, la limaille de fer ou de cuivre, par exemple : la conductibilité du métal pour la chaleur contribue à une meilleure répartition de celle-ci dans la masse.

115. Bloc. — Pour le chauffage des tubes à température élevée, on fait usage, lorsqu'on n'a pas besoin d'une uniformité de température très grande, de blocs en fonte percés de trous (fig. 70), dans lesquels on introduit les étuis métalliques contenant les tubes de verre chargés de réactifs (voy. *Opérations sous pression*). Le chauffage se fait par des brûleurs multiples, régulièrement espacés. La conductibilité du métal et aussi la masse considérable du bloc, contribuent à unifier la

Fig. 70. — Bloc métallique de M. Wiesnegg pour le chauffage des tubes.

température et à empêcher ses variations brusques. Dans un dernier trou, on place le réservoir d'un régulateur de température ; celui que représente la figure est le régulateur de M. d'Arsonval (§ 109) ; il est muni d'un manomètre indicateur. Enfin des briquettes mobiles, moulées sous des formes appropriées, permettent en se juxtaposant de faire une enveloppe à la partie chauffée du système. Le réservoir du régulateur ne contenant que de l'air, on conçoit qu'un appareil ainsi disposé puisse être porté sans inconvénient à des températures très élevées. Le même appareil muni d'un régulateur de M. Raulin (§ 107) à tige recourbée, est d'un usage commode tou

les fois qu'on n'a pas besoin d'une homogénéité extrême de température; s'il est beaucoup moins régulier comme fonctionnement que le bain d'huile horizontal dont il sera parlé plus loin (§ 122), il l'emporte sur celui-ci sous le rapport de la propreté.

C'est d'une idée analogue que procède le disque recommandé par M. Frésénius pour chauffer les substances à analyser, dans le but de les dessécher (voy. *Dessiccation*).

B. — Intermédiaires liquides.

116. Bain-marie. — L'eau est, de tous les intermédiaires, celui dont on fait le plus fréquent usage, son ébullition donnant la température constante de 100°.

Le *bain d'eau*, ou bain-marie (fig. 71), est formé d'un vase en métal, tel qu'une casserole, une marmite, une bassine, etc., contenant de l'eau portée à la température voulue. Dans cette eau, on plonge l'objet à chauffer, que l'on supporte à l'aide des bords du vase. Pour plus de commodité, et aussi pour permettre à un même bain-marie de servir à des objets de dimensions et de formes variées, on le recouvre de plusieurs disques métalliques, percés de trous de grandeurs différentes; ces disques, qui reposent sur le vase par leurs bords, servent en quelque sorte de supports aux objets; ils ne ferment pas exactement l'appareil et livrent un passage suffisant à la vapeur. Le plus souvent, les anneaux de ce genre sont de diamètres décroissants et se disposent en série, chacun d'eux reposant extérieurement sur les bords intérieurs du suivant; s'il est nécessaire, on enlève les plus petits, de manière à ne laisser sur le bain-marie que ceux dont l'ensemble constitue un support convenable pour le corps à chauffer.

Fig. 71. — Bain-marie.

La température à obtenir étant inférieure à 100°, l'objet doit plonger dans l'eau. Si elle atteint 100°, cela n'est pas indispensable : l'eau étant maintenue en ébullition, sa vapeur entoure l'objet suspendu au-dessus d'elle et le chauffe à la température voulue; le

bain-marie est alors, à proprement parler, un bain de vapeur. En réalité, la température donnée dans ces conditions par un bain-marie, est un peu inférieure à 100°.

117. Lorsqu'un bain-marie fonctionne à l'ébullition, l'eau s'en échappe peu à peu sous forme de vapeur. Il est indispensable de la remplacer fréquemment. Un oubli de l'opérateur pouvant entraîner la surchauffe du produit et même la destruction de l'appareil, on a disposé des bains-marie dans lesquels le niveau de l'eau se maintient constant d'une manière automatique; un tel arrangement a de plus cet avantage que le remplacement de l'eau étant continu et non intermittent, se fait sans interrompre un seul moment l'ébullition.

L'un des dispositifs les plus employés (fig. 72) consiste à fixer sur le

FIG. 72. — Bain-marie à niveau constant.

côté du bain-marie V, un tube AB étroit, vertical, fermé par le bas, ouvert par le haut, ayant à peu près la même hauteur que lui, et communiquant avec sa partie inférieure par une tubulure D. Le niveau de l'eau NN' étant forcément le même dans les deux vases communiquants, il suffira de le maintenir constant dans le tube pour qu'il le soit dans le bain-marie. Dans ce but, le tube est fermé en B par un bouchon que traverse un autre tube C de plus petit diamètre, ouvert par les deux bouts et pénétrant jusqu'au niveau voulu N : le niveau de l'eau ne pourra être supérieur à l'orifice de ce tube sans que le liquide s'écoule aussitôt par un tube de caoutchouc adapté en C. Il suffira dès lors de faire arriver dans le tube AB, par la tubulure E, un écoulement d'eau continu et fournissant un peu plus d

(n'en disparaît par évaporation, pour que le niveau soit ainsi inva-
uantité nécessaire pénétrant en D dans le bain-marie, et le sur-
ıide s'écoulant par le trop-plein NCM.
ispensable que le diamètre de D soit petit pour éviter le retour de
e en AB et sa déperdition; ce retour, que l'on ne saurait empê-
ètement à cause des mouvements brusques de l'ébullition, pré-
l'inconvénients lorsqu'il est faible, mais nuit à la régularité du
orsqu'il est considérable, le départ de l'eau chaude étant suiv
nent d'une rentrée d'eau froide.
sition donnée au tuyau de caoutchouc qui emmène l'eau du trop-
aussi provoquer des afflux irréguliers du liquide : ce tuyau en se
r lui-même à des niveaux variés, peut former un siphon qui s'a-
odiquement; il arrive encore que les colonnes liquides qu'il ren-
ui se trouvent séparées en plusieurs tronçons par des colonnes
isposent de manière à faire équilibre à l'eau qui sort du bain-
dernier s'emplit alors et peut même déborder.

ppareil à niveau constant en usage dans mon laboratoire est
par la figure 73; il présente sur ceux du commerce, plusieurs
notamment celui de donner lieu
lement à l'accident qui vient d'être
consiste en un tube CC′ fermé par
ert par le haut, et séparé en deux
mi-cylindriques par une cloison
L′, percée d'une ouverture O à la
niveau NN′ qu'il s'agit de main-
tant. L'une des cellules commu-
le bas, en T, avec le bain-marie;
rte à sa partie inférieure une
) à laquelle s'adapte le caoutchouc
avec l'égout; un tube mobile RA
continuellement de l'eau dans la
cellule, une partie de cette eau

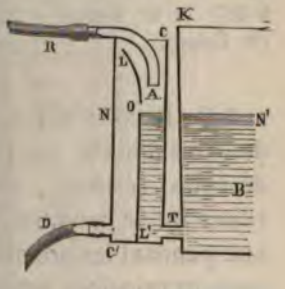


FIG. 73.
Appareil à deux cellules pour niveau constant.

celle qui disparaît du bain-marie, tandis que le surplus s'écoule
e O dans la seconde cellule, d'où elle se trouve éliminée par le
caoutchouc D. Dans ces conditions, les irrégularités apportées par
caoutchouc dans l'écoulement du trop-plein, n'agissent pas autant
au de l'eau dans le bain-marie : c'est ainsi par exemple, qu'un
oulement capable d'entraîner dans la seconde cellule une surélé-
niveau égale à C′O, n'agit pas encore sur le bain-marie ainsi
ndis que ce dernier, monté comme il l'est ordinairement, aurait déjà
la hauteur OC s'était trouvée moindre que C′O, ce qui est la condi-
uelle. Afin d'éviter qu'on puisse introduire par erreur le tube d'ar-
eau dans la seconde cellule, la cloison médiane est légèrement re-
ers le haut et se rapproche en L de l'enveloppe extérieure. Ajoutons
n-marie pourvu d'un niveau-constant de ce genre, peut être enlevé
eau qui le porte et placé sur une table, tandis que dans les arran-

gements ordinaires, le tube de départ descendant plus bas que le fond du vase, ce dernier ne peut être déposé que sur un support saillant.

119. Bains salés. — Un bain d'eau bouillante ne permet pas de dépasser 100°. En ajoutant à l'eau des matières salines, on peut atteindre des températures plus élevées; les chlorures de sodium, d'ammonium et de calcium, les azotates de calcium et d'ammonium, le carbonate de potassium, sont employés dans ce but. On trouvera à la fin de cet ouvrage, un tableau des températures d'ébullition des solutions salines les plus répandues; il fournit les renseignements nécessaires pour le choix du sel destiné à la formation d'un bain salé.

Par la fusion de certains sels dépourvus d'eau de cristallisation, on obtient des liquides susceptibles de supporter des températures bien plus élevées encore et pouvant servir comme intermédiaires dans le chauffage. La plus grande difficulté inhérente à leur usage, tient aux températures relativement considérables auxquelles les sels entrent en fusion. Il est préférable, pour cette raison, de se servir, non pas d'un sel isolé, mais d'un mélange de plusieurs sels. Un mélange d'azotate de potasse et d'azotate de soude à équivalents égaux par exemple, fond à 215°, tandis que le premier sel isolé fond à 327° et le second à 298°; il peut servir jusqu'au voisinage du rouge (M. Étard).

120. Bains d'huile. — Entre 100° et 300°, on se sert surtout de bains d'huile. Les huiles grasses végétales, telles que l'huile de colza, résistent, en effet, à ces températures sans se volatiliser ou se modifier trop profondément, surtout après qu'elles ont, pendant les premiers temps de l'action de la chaleur, perdu certains principes volatils. A cet égard, les corps gras qui ont été longtemps chauffés, alors même qu'ils sont devenus noirs et épais, conviennent mieux que ceux, de meilleure apparence, qui ne l'ont pas encore été. Aussi fait-on servir une même huile à peu près indéfiniment.

Les bains d'huile ordinaires consistent en des vases de formes diverses, garnis d'huile et munis de disques-supports semblables à ceux du bain-marie. Les objets devant être plongés entièrement dans le liquide gras, ces bains sont d'un usage assez désagréable. De plus, l'opérateur ne doit jamais perdre de vue qu'il chauffe fortement une matière combustible. Leurs avantages sont, tels cependant, surtout sous le rapport de l'obtention d'un chauffage régulier et énergique, que leur emploi est général.

Lorsque la température à laquelle on porte le bain d'huile est élevée, et qu'elle doit être maintenue régulièrement, il est

pensable de le mettre à l'abri de l'action réfrigérante de l'air ieur. Le plus souvent on l'entoure de briques.

1. La forme des bains d'huile varie avec celle des objets à ffer. La disposition suivante, due à M. Berthelot, sert jour- ement pour le chauffage des tubes (fig. 74); bien qu'elle soit

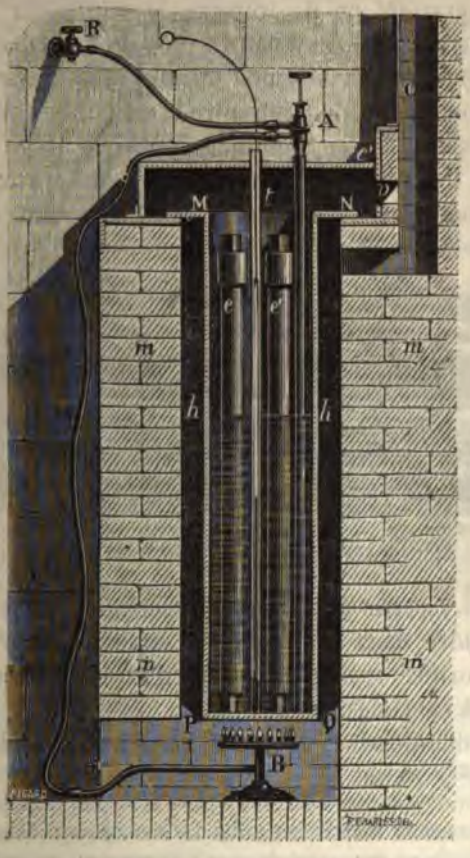


FIG. 74. — Bain d'huile de M. Berthelot.

remière en date, elle reste celle qui permet d'atteindre la plus de régularité dans le chauffage.

ne marmite cylindrique en fonte MNPQ, repose par ses bords sur un massif de maçonnerie *mmmm*, dans lequel elle tre, et qui laisse autour d'elle un espace libre de quelques imètres. Elle est garnie d'huile jusqu'à une certaine hauteur *hh*,

et contient les tubes à chauffer *ee'*, enfermés dans des étuis en fer (voy. *Opérations sous pression*). Elle contient en même temps un thermomètre *t*, qui est entouré d'un étui de cuivre servant à l'isoler de l'huile, et que l'on peut soulever au moyen d'un fil de laiton pour en lire les indications, ainsi qu'un régulateur de température A (§ 107), également enveloppé d'un étui. Le gaz de houille arrivant en R, traverse le régulateur A qui dirige son écoulement et se rend par un tube de caoutchouc à un brûleur B (§ 83), placé sous le fond du bain d'huile. Les produits de la combustion du gaz montent entre la marmite et la maçonnerie, puis s'échappent par la cheminée C dont le tirage est limité par une trappe. Un couvercle métallique *cc'*, que traversent les étuis du thermomètre et du régulateur, recouvre tout l'appareil ; il

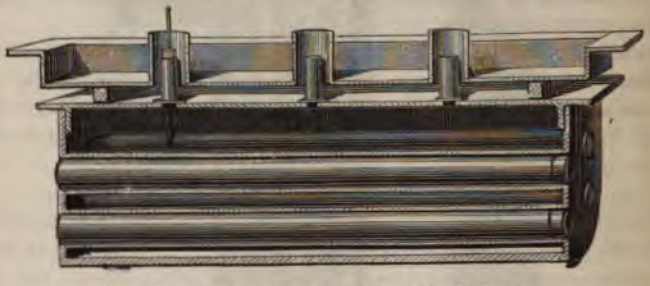


Fig. 75. — Bain d'huile horizontal de M. Würtz.

empêche les vapeurs âcres que l'huile émet, surtout à l'origine, de se répandre dans l'atmosphère, et les conduit dans la cheminée par l'orifice *v* ; de plus, en cas d'explosion des tubes, il met l'opérateur à l'abri des projections.

Un bain d'huile ainsi disposé, fonctionne dans des conditions de régularité parfaites.

122. Dans certains cas, il est utile de donner aux tubes chauffés une position horizontale, par exemple pour augmenter la surface de contact de deux liquides non miscibles qui s'y trouvent renfermés. On se sert alors de bains d'huile horizontaux, ayant à peu près l'apparence d'une chaudière tubulaire (fig. 75); les étuis métalliques contenant les vases à chauffer, sont introduits dans les tubes de la chaudière; ils ne sont donc pas en contact direct avec l'huile (M. Würtz).

123. On substitue parfois au corps gras la *paraffine*, le *blanc de baleine*, le *pétrole très lourd*, et d'autres substances encore; mais toutes ces matières se volatilisent plus vite que l'huile de bonne qualité.

Les bains de paraffine présentent de plus un inconvénient dont il est bon d'être prévenu. Lorsque la paraffine solidifiée se refroidit, les contractions éprouvées par cette substance non homogène, sont de telle nature que si des objets de verre rectilignes, un thermomètre par exemple, sont restés plongés dans la masse, ces objets se trouvent le plus souvent brisés.

124. BAINS MÉTALLIQUES. — Les métaux facilement liquéfiables, et mieux encore les alliages fusibles, servent parfois d'intermédiaires liquides. Ils permettent d'atteindre de hautes températures. D'autre part, leur forte densité rend difficile le maniement des objets peu denses d'ordinaire, qu'on doit y maintenir plongés.

C. — Intermédiaires gazeux.

125. BAINS DE VAPEUR. — Lorsqu'un bain-marie chauffe par la vapeur qu'il émet, il constitue à proprement parler un appareil de chauffage à la vapeur bien plus qu'un bain-marie.

Le chauffage à la vapeur d'eau est d'un usage courant dans l'industrie. L'insuffisance trop habituelle de l'installation des laboratoires, le rend beaucoup moins familier aux chimistes; il est cependant appliqué avantageusement dans les établissements pourvus de générateurs de vapeur. Le bain de vapeur est alors composé d'une capsule hémisphérique de porcelaine ou de faïence, dans laquelle on plonge l'objet à chauffer, soutenu par des cercles qui ferment entièrement l'appareil, à la manière de ce qui a été dit pour le bain-marie. La capsule porte deux tubulures. L'une, dirigée horizontalement et presque tangentiellement à sa surface, sert à l'introduction de la vapeur; son orifice est conique intérieurement et peut recevoir à frottement le tube de caoutchouc qui amène la vapeur, ou bien il se termine par une amorce sur laquelle s'adapte ce tube. L'autre occupe la partie inférieure de la calotte sphérique et porte également un tube de caoutchouc qui emmène l'eau condensée.

126. La diversité et en même temps l'invariabilité des températures auxquelles les corps entrent en ébullition sous la pression atmosphérique, fournissent un moyen de porter exactement une enceinte à une température donnée. L'aniline bouillant à 184°,5 sous la pression atmosphérique normale, il suffira de laisser un objet entièrement plongé dans de la vapeur d'aniline pour porter et maintenir cet objet à cette température. Comme il est, en général, possible de choisir une substance bouillant vers la température où l'on se propose d'opérer, on a ainsi un procédé de chauffage dont l'exactitude est d'ordinaire suffisante. On fait circuler la vapeur arrivant d'un vase contenant le corps choisi, maintenu en ébullition, dans une enceinte où se trouve l'objet à chauffer. Cette enceinte est protégée autant que possible du refroidissement : une seconde enveloppe, dans laquelle passe la vapeur sortant de l'enceinte elle-même, constitue la meilleure protection. La vapeur qui a circulé à travers l'appareil arrive ensuite dans un réfrigérant propre à la condenser et ouvert dans l'atmosphère. Si d'ailleurs on dispose les diverses

parties de l'appareil de manière à renvoyer le liquide condensé dans le vase producteur de vapeur, l'expérience peut avoir une durée illimitée.

La constance absolue de la température n'est obtenue qu'autant que la pression atmosphérique ne se modifie pas notablement pendant l'opération.

127. Étuves. — Les bains d'air sont beaucoup plus connus sous le nom d'étuves.

L'*étuve de Gay-Lussac* (fig. 76) ou *étuve à eau* est la plus répandue. Elle est construite en métal, en cuivre de préférence. Elle consiste en une boîte à peu près rectangulaire, ouverte sur une des faces latérales et à double enveloppe sur les cinq autres côtés. Par une tubulure placée sur le dessus, on remplit d'eau

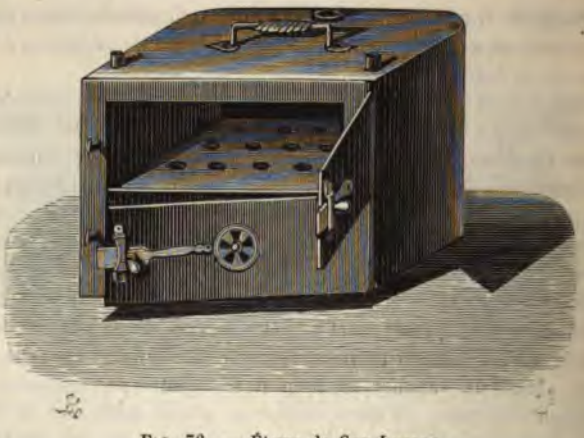


Fig. 76. — Étuve de Gay-Lussac.

presque complètement, l'espace compris entre les deux enveloppes. A l'intérieur de la boîte et à une certaine hauteur, se trouve suspendue une tablette percée de trous, qui augmente la surface sur laquelle on peut déposer les objets à chauffer. Enfin l'ouverture occupant l'une des faces, est close par une porte simple, fermant l'étuve entière, ou mieux par deux portes superposées, dont le joint se trouve au niveau de la tablette percée. Si, en plaçant l'étuve au-dessus d'un foyer allumé, on porte l'eau à une température quelconque, à l'ébullition par exemple, les parois intérieures prenant cette température, échauffent l'air contenu dans la boîte jusqu'à ce que l'équilibre soit obtenu ; par suite, un objet déposé dans l'étuve se trouve, par l'intermédiaire de l'air confiné, porté à la même température, laquelle se maintient

onstante tant que le liquide est maintenu lui-même dans les onditions indiquées.

Ces étuves sont précieuses pour la dessiccation des substances à analyser. Dans ce cas, il est nécessaire d'y entretenir un léger courant d'air destiné à entraîner l'eau volatilisée; à cet effet, les portes sont percées d'ouvertures qui laissent entrer l'air et dont on peut régler la dimension au moyen d'un obturateur; une autre ouverture, petite d'ordinaire, pratiquée dans la paroi supérieure de l'étuve et traversant par un tube la double enveloppe, livre passage à l'air chaud qui tend à s'échapper.

La température de l'étuve peut être maintenue inférieure à 100°; elle doit alors être fixée au moyen d'un régulateur de température (§ 106 à § 109), le thermomètre plongeant dans l'air intérieur et non dans le liquide qui est toujours un peu plus chaud.

128. Lorsque l'étuve fonctionne à 100°, l'eau qu'elle contient est tenue en ébullition et disparaît sous forme de vapeur; il est alors nécessaire de remplacer fréquemment le liquide disparu. Il vaut mieux encore adapter à l'étuve un appareil propre à maintenir constant le niveau de l'eau et semblable à ceux dont il a été parlé pour les bains-marie (§ 117 et § 118). D'autres dispositions conduisent au même résultat. C'est ainsi qu'un serpentin refroidi (§ 137), placé au-dessus de l'étuve et condensant la vapeur, peut être disposé à reflux (§ 136), de telle manière que l'eau condensée rentre dans l'appareil; celui-ci est dès lors susceptible de servir à peu près indéfiniment.

Les régulateurs de température dont on dispose actuellement, fonctionnent avec une exactitude suffisante pour qu'il y ait avantage à remplacer l'eau par la glycérine ou l'huile, dans les étuves chauffées à 100°. On économise ainsi le combustible employé à la volatilisation de l'eau et de plus on peut régler l'appareil de façon que sa température intérieure soit exactement à 100° et non un peu au-dessous, ainsi qu'il arrive d'ordinaire avec l'eau bouillante.

Ajoutons enfin que dans les laboratoires où travaillent un grand nombre de personnes, on réunit dans une même enveloppe extérieure plusieurs cellules semblables à celle de l'étuve de Gay-Lussac. Un seul brûleur maintient à la température voulue le bain liquide entourant toutes ces cellules.

129. Une étuve de Gay-Lussac remplie d'huile (*étuve à huile*) peut d'ailleurs servir à des températures supérieures de beaucoup à celle de l'ébullition de l'eau. L'instrument doit être alors en cuivre et soudé à la soudure forte, la soudure des plombiers pouvant fondre dans l'huile.

130. Étuves a gaz. — Pour certains usages qui ne comportent pas une grande précision, on se sert d'étuves à gaz, lesquelles ne sont autre chose qu'une enceinte, sorte d'armoire en maçonnerie de briques, dans laquelle on dispose les objets à chauffer; cette enceinte, qui est pourvue d'une cheminée d'évacuation, est chauffée elle-même par un brûleur à gaz, placé sur le sol à l'intérieur et dont elle reçoit directement les produits de combustion. Une semblable étuve est d'un bon usage pour dessécher certaines matières en quantité ou encore la verrerie lavée.

L'*étuve de M. Coulier* (fig. 77), construite en tôle étamée, fonctionne plus méthodiquement : les gaz, proyenant d'un brûleur Bunsen placé en dessous, y circulent régulièrement entre des tablettes; ils s'échappent à la partie supérieure par une cheminée dont on diminue l'ouverture au moyen d'une clef mobile. Cette étuve se règle rapidement et facilement.

Des étuves analogues, plus perfectionnées,

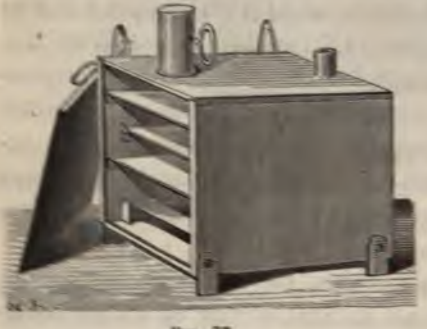


Fig. 77.
Étuve de M. Coulier.

Fig. 78.
Étuve à double enveloppe.

mais aussi moins simples, sont à double enveloppe et permettent d'éviter le mélange des produits de la combustion avec l'air intérieur qu'il s'agit de chauffer. Telle est l'*étuve à double enveloppe*, en fonte, de M. Wiesnegg (fig. 78). L'enveloppe intérieure est en fonte émaillée ou mieux en faïence dure, afin d'éviter la souillure des objets par la rouille.

131. On se sert quelquefois pour chauffer les tubes, de *bains d'air* assez semblables comme forme aux bains d'huile horizontaux dont il a été question plus haut (§ 122). La masse de l'air qui sert d'intermédiaire pour le chauffage des tubes dans ces appareils, est trop faible pour qu'il soit possible d'obtenir avec eux quelque régularité, dès que la température doit dépasser notablement celle de l'atmosphère.

8.

RÉFRIGÉRATION

A. — Réfrigération par échauffement d'un corps froid.

132. Agents de réfrigération. — Le mode le plus habituel de réfrigération des corps, est leur contact avec l'air auquel ils cèdent peu à peu leur chaleur. L'action de ce contact, à laquelle se joint d'ordinaire celle du rayonnement, est évidemment très avantageuse puisqu'elle ne nécessite aucune intervention de l'opérateur; mais d'autre part, elle est lente à cause de la masse très faible du corps gazeux qui s'échauffe aux dépens du corps refroidi. La même raison explique pourquoi la réfrigération au moyen de tout autre gaz que l'air, n'est presque jamais employée.

Il n'en est pas de même de l'action du contact des liquides. Au point de vue qui nous occupe, ces derniers présentent sur les gaz l'avantage de pouvoir emmagasiner une beaucoup plus grande quantité de chaleur, et sur les solides celui d'être mobiles et de permettre le renouvellement facile des parties qui se sont échauffées au contact du corps à refroidir.

133. Réfrigération par l'eau. — Parmi tous les liquides que l'on peut utiliser comme réfrigérants, l'eau se distingue d'abord par son abondance à basse température, ce qui permet de la renouveler indéfiniment, et aussi par sa forte chaleur spécifique. Elle est l'agent par excellence des réfrigérations rapides. Des robinets fournissant de l'eau froide, doivent donc se trouver dans toutes les parties du laboratoire; pour plus de commodité, ces robinets, de très petites dimensions, se terminent par des ajutages semblables à ceux des appareils de chauffage par le gaz et s'adaptant à un tube de caoutchouc qui conduit l'eau dans tout endroit où celle-ci est nécessaire.

Les modes d'emploi de l'eau comme agent de réfrigération, sont des plus variés. Si on ne craint aucune action étrangère de l'eau sur le corps à refroidir, on se borne à la déverser sur ce dernier d'une manière continue ou bien à la placer dans un vase où on plonge ensuite le corps en question. Dans le cas contraire, on opère la réfrigération d'une façon analogue, mais par l'inter-

médiaire d'un vase quelconque, choisi aussi bon conducteur de la chaleur que possible, et dans lequel on a placé la matière dont on veut abaisser la température. Le résultat est atteint d'autant plus rapidement, que la surface de contact est plus considérable.

Dans beaucoup de circonstances, spécialement pour les liquides, les gaz et les vapeurs, il est avantageux d'opérer le refroidissement d'une manière continue. On y parvient au moyen d'appareils auxquels on donne des noms différents suivant leur forme, mais qui fonctionnent tous d'après le même principe : le liquide réfrigérant et la substance à refroidir, séparés par une paroi que la chaleur traverse, se meuvent en sens contraire au long de cette paroi, de telle sorte que le premier va toujours en s'échauffant et le second en se refroidissant ; il en résulte que, si l'appareil est suffisamment développé, le corps refroidi a pris à la sortie la

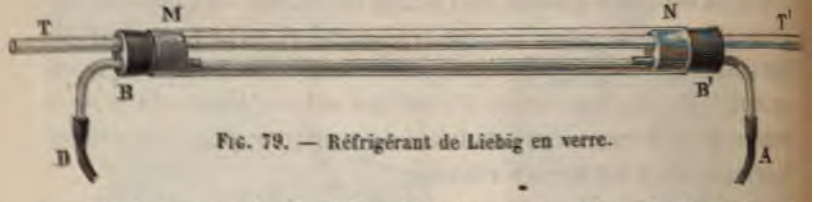


Fig. 79. — Réfrigérant de Liebig en verre.

température que le liquide réfrigérant possédait à l'entrée, et réciproquement.

134. Réfrigérant de Liebig. — Le plus simple des instruments de ce genre est le réfrigérant de Liebig (fig. 79). Il consiste en un tube TT' que traverse le liquide ou le gaz à refroidir ; Ce tube est relié en T avec l'appareil fournissant ce dernier et en T' avec celui qui le reçoit après refroidissement. Ce tube est fixé en M et en N, par deux bouchons percés, à un autre tube de plus grand diamètre mais de moindre longueur, qu'il traverse d'outre en outre. L'espace annulaire compris entre les deux tubes est occupé par le liquide réfrigérant, qui n'est autre que l'eau ; cette eau pénètre par un tube coudé A qui traverse le bouchon en B' et qu'on relie à un robinet d'eau au moyen d'un tube de caoutchouc ; elle s'échappe en D par un second tube recourbé, disposé comme le précédent. Le liquide ou le gaz à refroidir circulant de T en T', l'eau s'avance en sens contraire ; celle-ci s'échappe chaude en D et celui-là arrive froid en T'.

Souvent pour éviter en M et en N des joints trop larges dans lesquels des fuites se produiraient fréquemment, on donne aux extrémités du manchon extérieur un petit diamètre ; il est alors possible de réunir le tube intérieur au tube extérieur par un anneau de caoutchouc.

D'ailleurs les diverses parties de l'appareil peuvent être, suivant les cas, en verre ou en métal. Le tube central doit avoir un diamètre et par suite une surface d'autant plus grands, que l'on veut rendre l'action réfrigérante plus efficace ; en outre, son épaisseur doit être faible.

De toutes les dispositions adoptées par les constructeurs, la plus habituelle consiste en un tube métallique MN (fig. 80), pourvu à ses extrémités d'ajutages plus étroits P, dans lesquels s'engage le tube de verre central TT' ; ce dernier est maintenu au moyen de bouchons de liège B. Dans ce cas, le départ et l'arrivée de l'eau se font par des tubulures telles que D, soudées sur le manchon métallique. Quand on ne dispose pas de l'eau sous pression, on donne au tube d'entrée de ce liquide une longueur telle que, le réfrigérant étant incliné, l'eau qui s'élève dans ce tube élevé verticalement, fasse équilibre à celle qui remplit l'appareil incliné ; on termine alors le même tube par un entonnoir dans lequel on laisse écouler l'eau froide librement. Ces montures métalliques présentent l'inconvénient grave de cacher ce qui se passe à l'intérieur.

FIG. 80. — Réfrigérant de Liebig à tube extérieur métallique.

L'arrangement suivant, adopté depuis longtemps dans mon laboratoire, me paraît préférable tant à cause de sa simplicité et de son peu de fragilité, que de la facilité avec laquelle on remplace l'une de ses parties lorsqu'elle a été brisée. Les deux bouts sont identiques. Le tube extérieur MN est en verre et cylindrique à ses extrémités (fig. 81). Il s'adapte par un anneau de caoutchouc B à un tube en cuivre *tt'*, de plus petit diamètre et muni d'un ajutage latéral I, destiné à amener ou à emmener l'eau

réfrigérante. Le tube TT', qui contient la substance à refroidir, est un peu moins large que le tube métallique tt' ; il traverse ce dernier auquel il est fixé extérieurement par un anneau de caoutchouc b ; l'eau passe dans l'espace annulaire compris entre eux.

Quand les substances à refroidir n'attaquent pas les métaux, dans tous les appareils précédents, le tube central TT' peut être métallique, en cuivre ou en étain de préférence : la conductibilité du métal augmente alors l'efficacité de la réfrigération.

FIG. 81. — Réfrigérant de Liebig en verre et à ajutage métallique.

135. Les changements de densité que les variations de la température font éprouver aux corps, ne permettent pas de regarder la position à donner au réfrigérant comme indifférente. La partie chaude doit être maintenue plus élevée que la partie froide ; les liquides ou les gaz chauds, à cause de leur plus faible densité, tendent à s'élever et à conserver la position qu'ils doivent occuper dans le fonctionnement méthodique de l'appareil. Une disposition différente entraînerait un mouvement des fluides qui égaliserait la température et empêcherait un refroidissement régulier de se produire.

La même disposition inclinée est surtout nécessaire lorsqu'on applique le réfrigérant au refroidissement des vapeurs et à leur liquéfaction, en recueillant le liquide condensé. Celui-ci s'écoule alors vers la partie froide de l'appareil, où il peut être recueilli. C'est ce que l'on pratique surtout dans la distillation. Une position inclinée en sens contraire, ou même la position horizontale, déterminerait le retour du liquide condensé vers l'orifice qui émet la vapeur.

136. Cette dernière circonstance est cependant utilisée assez fréquemment, par exemple lorsqu'il s'agit de maintenir à la température de l'ébullition un mélange en réaction, dont on veut garder la composition constante. On incline alors le tube central

vers l'orifice d'arrivée de la vapeur, de manière à y faire *refluer* le liquide. Un réfrigérant ainsi employé est *disposé à reflux*. Il est alors nécessaire que le tube central soit assez large pour que les mouvements contraires de la vapeur et du liquide condensé y puissent coexister, et que son prolongement dans l'appareil producteur de vapeur soit terminé par un biseau destiné à faciliter l'écoulement. D'ailleurs, il résulte de ce qui a été dit plus haut (§ 133) que dans ces conditions la réfrigération ne peut être méthodique.

137. Serpentins. — L'efficacité d'un réfrigérant dépendant de sa surface et par suite de sa longueur, il arrive parfois que celle-ci doit atteindre un grand développement. En pareil cas, pour donner à l'appareil une forme moins encombrante, on enroule le tube central en hélice *ss'* et on le plonge par ses parties médianes dans un vase large où arrive un liquide froid. Cette disposition constitue un serpentin (fig. 82).

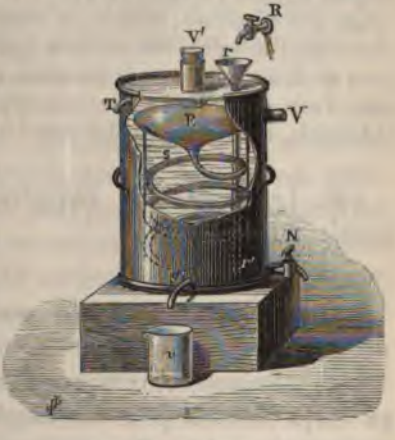


Fig. 82. — Serpentin.

Le liquide refroidissant est amené par un tube *rr'* jusqu'au fond du vase ; il s'échauffe au contact du serpentin et, sa densité diminuant à mesure que sa température s'élève, il se superpose aux portions plus froides arrivées après lui ; la température dans le vase que traverse le serpentin va donc en croissant depuis le bas jusqu'à la partie supérieure, où le liquide échauffé se déverse par une tubulure T. Avant de pénétrer dans le serpentin, la vapeur qui arrive par V ou par V', passe dans une chambre E où s'opère déjà en grande partie sa condensation. Le liquide formé s'écoule vers la partie basse du système. La réfrigération est ainsi méthodique ; elle est obtenue en échauffant la moindre quantité possible de liquide froid, et donne au corps condensé la température que possède à l'arrivée le liquide refroidissant.

Les serpentins servent surtout pour les opérations qui portent

418657

sur des quantités importantes de matière, ou lorsqu'on a besoin d'une réfrigération très parfaite, aussi les construit-on le plus souvent en métal, le tube recourbé étant en étain; ils ne peuvent alors servir que pour les corps neutres ou peu actifs sur la substance du tube.

138. On construit aussi des serpentins en verre; le vase extérieur est alors une cloche renversée et percée à son sommet d'une ouverture qui livre passage à la partie inférieure du tube refroidi; celui-ci est relié par un bouchon à une douille qui termine l'ouverture de la cloche. Ils manquent de solidité.

139. La forme héliçoïdale du tube des serpentins n'est pas sans présenter des inconvénients, notamment au point de vue du nettoyage. Aussi a-t-on disposé certains réfrigérants avec des tubes droits coudés, portant à chaque coude une ouverture; celle-ci est tenue bouchée d'ordinaire, par une bonde vissée que l'on enlève lors du nettoyage; dans d'autres cas, l'appareil se compose de lames planes et juxtaposées, entre lesquelles circulent alternativement l'eau et la vapeur, etc. Ces serpentins, relativement compliqués, sont industriels, mais peu répandus dans les laboratoires de chimie.

140. Les agents de réfrigération solides ne sont presque jamais utilisés.

B. — Réfrigération par changement d'état physique.

141. Réfrigération par la fusion. — La chaleur soustraite au corps refroidi peut être employée, non pas comme précédemment à en échauffer un autre, mais à le changer d'état, à le fondre ou à le volatiliser; elle devient alors latente.

La chaleur latente de fusion est mise en jeu, par exemple lorsqu'on refroidit un corps en l'entourant de glace: la température de ce corps s'abaisse ainsi jusqu'à 0°, point de fusion de la glace, à condition cependant que celle-ci ait été prise en quantité suffisante; dans ces circonstances, la chaleur cédée par le corps refroidi ne modifie pas la température du corps refroidissant, mais est absorbée pour effectuer la liquéfaction de ce dernier. La glace est à peu près le seul corps solide que l'on utilise ainsi: on peut, en effet, se la procurer facilement; de plus, sa chaleur latente de fusion (79 calories) est considérable, ce qui est un grand avantage; enfin les conditions de sa fusion permettent d'obtenir une température parfaitement constante.

Lorsque cette dernière circonstance doit être réalisée, il est nécessaire de placer le corps à refroidir avec la glace qui l'entoure de toutes parts, dans un vase percé par le bas et laissant écouler facilement l'eau provenant de la fusion, autrement dit, de copier le mode opératoire adopté par les physiciens pour la détermination du point 0° des thermomètres. Si la réfrigération est plus exacte dans ces conditions, elle est, d'autre part, moins rapide : lorsqu'on laisse séjourner le corps à refroidir dans un mélange d'eau et de glace, dans l'*eau glacée*, le liquide servant d'intermédiaire entre le corps et l'agent de réfrigération, assure une transmission rapide de la chaleur; toutefois le refroidissement n'est jamais porté ainsi jusqu'à 0°.

D'ailleurs les conditions pratiques de l'emploi de la glace, ne diffèrent pas sensiblement de celles indiquées plus loin pour les mélanges réfrigérants (§ 144 et § 145).

142. MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS. — Lorsqu'un corps solide se dissout dans un liquide, des phénomènes de deux ordres différents s'accomplissent : il y a d'une part passage du corps de l'état solide à l'état liquide, ce qui entraîne une absorption de chaleur latente et par suite un abaissement de température; il y a d'autre part réaction du dissolvant sur le corps dissous, ce qui détermine un dégagement de chaleur et une élévation de température. La résultante de ces deux phénomènes opposés, auxquels il convient d'en ajouter d'autres qui interviennent moins efficacement, varie avec la nature du corps et celle du dissolvant. Lorsque l'action ou les actions chimiques sont faibles et que, par suite, l'absorption de chaleur prédomine, le mélange du solide et du liquide peut être utilisé comme agent de réfrigération; il constitue un *mélange réfrigérant*. En résumé, la propriété remarquable de semblables mélanges est due à des actions complexes, parmi lesquelles l'absorption de chaleur qui accompagne la liquéfaction des solides est prépondérante. D'ailleurs les deux composés mélangés peuvent être tous deux solides, à condition que leur mélange devienne finalement liquide.

143. Le tableau suivant fait connaître les principaux mélanges réfrigérants usités ; il indique les proportions de leurs composants et les abaissements de température qu'ils produisent.

MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS

COMPOSANTS.	PARTIES en poids.	DIFFÉRE entre la te ture ini et la temp finale
1. Eau	1	— 16 d
Azotate d'ammoniaque pulvérisé	1	
2. Eau	1	— 21
Sulfocyanate de potasse pulvérisé	1	
3. Eau	4	— 11
Azotate de soude pulvérisé	1	
4. Eau	4	— 12
Chlorure de potassium pulvérisé	1	
5. Eau	1	— 24
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	1	
Azotate de potasse pulvérisé	1	
6. Acide chlorhydrique concentré	5	— 17
Sulfate de soude cristallisé et pulvérisé	8	
7. Neige (1)	1	— 18
Chlorure de sodium	1	
8. Neige (1)	2	— 51
Chlorure de calcium cristallisé et pulvérisé	3	
9. Neige (1)	3	— 32
Acide sulfurique concentré, additionné du cinquième de son poids d'eau et refroidi	1	
10. Neige (1)	2	— 56
Acide azotique (D = 1,42)	1	

144. On emploie le plus souvent les mélanges réfrigérant
les disposant autour du corps à refroidir, lequel est protég
leur contact immédiat par un vase de verre ou de métal
mince que possible.

145. Lorsque le corps à refroidir est une vapeur ou un gaz, on adop
disposition qui rappelle celle du réfrigérant de Liebig (§ 134) : on di

(1) A défaut de neige on peut employer la glace pilée, mais l'abaissement d
pérature est alors moins considérable.

ide élastique dans un tube traversant une caisse métallique allongée, à uelle il est fixé aux deux bouts, par des bouchons s'engageant dans des tulures. En remplissant la caisse avec le mélange réfrigérant, on abaisse la npérature du tube, et par suite celle de la vapeur ou du gaz qui le traverse. mme il est souvent nécessaire de donner au tube une certaine inclinaison ur faire écouler les liquides condensés, on divise la caisse en plusieurs tions par des cloisons percées d'un trou que le tube traverse ; ces cloisons intiennent la répartition régulière du mélange réfrigérant. Le même pareil sert avantageusement pour refroidir avec de la glace. Lorsqu'il ctionne incliné, il ne se prête pas l'usage des mélanges réfrigérants uides.

On peut encore refroidir les gaz ou peurs avec un mélange réfrigérant même avec la glace seule, au moyen n tube recourbé en forme d'U. On nge dans le mélange réfrigérant la rtie inférieure de ce tube, que l'on it traverser par le courant gazeux. utefois cette disposition ne se prête ère à des réfrigérations qui entraînt une condensation un peu importe de liquide, ce dernier obstruant ntôt la courbure du tube. On modifie alors l'appareil : au sommet de courbure du tube en U que l'on a oisi un peu large (fig. 83), est soudé un be étroit *np* qui traverse le fond d'une che à douille contenant le mélange frigérant ; le liquide condensé se rend r ce tube dans un vase *m* placé au-dessous ; ce dernier est lui-même maintenu oid, si la volatilité du liquide condensé l'exige.

FIG. 83.
Tube en U employé comme réfrigérant.

146. RÉFRIGÉRATION PAR LA VOLATILISATION. — Lorsque les quides volatils passent à l'état de vapeur, ils absorbent une certaine quantité de chaleur qui devient latente. Quand, la pression stant invariable, on fournit au liquide qui s'évapore un nombre e calories suffisant, il entre en ébullition, la totalité de la chaur qu'il reçoit est employée au changement d'état et sa température reste constante. Quand, au contraire, on ne met le liquide n relation avec aucune source de chaleur, mais qu'on provoque vaporisation par abaissement de la pression qu'il supporte, la aleur rendue latente par le changement d'état, est prise au uide lui-même et sa température s'abaisse.

Ces phénomènes sont très efficaces comme moyens d'absorber de la chaleur. Aucun système, en effet, n'est susceptible de produire un refroidissement comparable à celui d'une masse liquide qui se transforme intégralement en gaz. C'est ainsi que l'éther, par exemple, produit en se volatilisant une absorption de chaleur que le calcul indique comme capable d'abaisser sa température de 192 degrés, le sulfure de carbone de 530 degrés, l'ammoniaque liquéfiée de 460 degrés et le protoxyde d'azote liquéfié de 440 degrés (M. Berthelot). Toutefois, comme le liquide se volatilise de plus en plus lentement à mesure qu'il se refroidit davantage, on ne saurait atteindre pratiquement de semblables abaissements, le milieu ambiant intervenant par une action contraire.

Ici encore, au point de vue de la quantité de chaleur absorbée, l'eau donne les résultats les plus avantageux, à cause de la valeur très considérable de sa chaleur latente de vaporisation. Celle-ci s'élève, en effet, à 536 calories, c'est-à-dire que 1 kilogramme d'eau à 100°, absorbe en se vaporisant sans changer de température, une quantité de chaleur suffisante pour refroidir 5360 grammes d'eau de 100° à 0°. D'ailleurs le mouvement calorifique ainsi accompli, est utilisé dans une foule de circonstances. Tout le monde connaît, par exemple, l'action exercée par le contact d'une quantité d'eau relativement petite, avec un bloc de métal fortement chauffé. Toutefois cette action perd la plus grande partie de son efficacité, quand la température du bloc descend au-dessous du point d'ébullition du liquide, c'est-à-dire au-dessous de 100° à la pression ordinaire, la vaporisation devenant alors fort peu active. Dans tous les cas, elle ne permet pas d'atteindre des températures basses.

La réfrigération par évaporation sous la pression atmosphérique, est surtout réalisée avec des liquides communs et très volatils, possédant une tension de vapeur importante même à basse température. Tels sont l'éther ordinaire, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. On peut produire avec eux, et mieux encore avec d'autres composés plus volatils, des températures très basses. On conçoit, en effet, qu'il suffira de choisir un liquide dont le point d'ébullition soit situé au-dessous de la limite que l'on se propose d'atteindre, pour qu'en entourant le corps à refroidir de ce liquide, le résultat cherché ne tarde pas à être obtenu.

anhydride sulfureux qui bout à — 10°, l'éther méthyl-chlorhy-ique qui bout à — 23°, l'ammoniaque liquéfiée qui bout à 35°, et d'autres composés très volatils, provoquent, lorsqu'on emploie ainsi, des réfrigérations énergiques: placés autour un vase contenant de l'eau, ils entrent en ébullition et la nsforment immédiatement en glace.

Il y a plus, si on diminue la pression dans l'espace con-nant le liquide volatil qui entoure la masse à refroidir, la frigération devient plus active encore. Avec les composés és plus haut, on peut solidifier rapidement le mercure r ce procédé. D'ailleurs le premier effet de la réfrigé-ion portant sur le liquide volatil lui-même, la tempéra-re de ce dernier peut être abaissée considérablement. C'est si que dans une expérience classique due à Leslie, l'eau en uillant dans le vide, se refroidit elle-même au point de se anger en glace.

La vaporisation est une cause de réfrigération dans toutes les constances où elle s'accomplit; elle est plus efficace à l'ébulli-n à cause de la rapidité avec laquelle elle s'opère, mais elle it encore lorsqu'elle ne se produit qu'avec lenteur. En fait, la antité de chaleur absorbée ne dépend que du poids de matière i a changé d'état.

147. Le phénomène, sous les formes très diverses qu'on peut lui don-r, ne développe son effet maximum que si on prend certaines précau-ns destinées, d'une part à empêcher le milieu ambiant d'intervenir, d'autre part, à rendre rapide le changement d'état. Nous indiquerons elques appareils de réfrigération dans lesquels on en a tiré un parti ureux.

1° *Appareil de M. E. Carré.* — M. E. Carré a donné une forme pratique l'expérience de Leslie qui vient d'être citée. Son appareil (fig. 84) est une achine pneumatique à un seul corps de pompe P. On met le piston en mou-ement par un levier L. L'air aspiré par le tube TT′ traverse, avant d'ar-ver au corps de pompe, un cylindre A hermétiquement clos, de grandes di-ensions, garni de plomb intérieurement, et contenant de l'acide sulfurique ncentré. L'eau à congeler est renfermée dans un vase *c* s'adaptant exacte-ent par un bouchon de caoutchouc à un tube N, qui met son atmosphère relation avec la pompe P par l'intermédiaire du cylindre A. Lorsqu'on it le vide, l'air aspiré abandonne à l'acide sulfurique contenu en A, la va-ur d'eau qu'il entraîne, ce qui rend plus efficace l'action de la pompe; on nçoit donc qu'il soit possible d'atteindre un vide assez parfait pour pro-quer l'ébullition de l'eau en C et par suite sa congélation. Afin de pro-

duire plus sûrement ce résultat, le levier L met en mouvement, en même temps que la pompe, une tige *t* qui commande un agitateur renouvelant la surface de contact de l'acide sulfurique avec l'air chargé d'eau. Il est bien évident que l'acide sulfurique doit être remplacé de temps en temps.

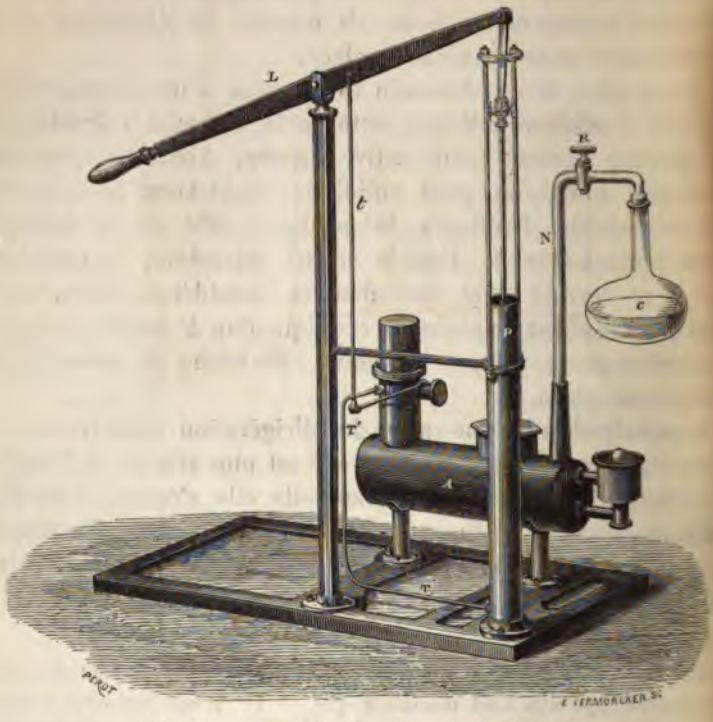


FIG. 84. — Appareil frigorifique de M. E. Carré.

148. 2° *Appareil de M. F. Carré.* — Antérieurement, M. F. Carré avait utilisé pour produire le froid, la volatilisation de l'ammoniaque liquéfiée, en même temps que l'extrême solubilité de ce gaz dans l'eau. La température très basse que l'ammoniaque permet d'atteindre ainsi (— 40°), donne un intérêt particulier à l'instrument au moyen duquel on l'obtient.

Il se compose d'un vase résistant en tôle (fig. 85 et 86), composé de deux parties, la *chaudière* A et le *congélateur* B, réunies par un tube de fer EE'. Le tout a été entièrement fermé après introduction d'une solution aqueuse et saturée d'ammoniaque, en quantité suffisante pour remplir aux trois quarts la partie A. Un tube en fer forgé *g*, fermé vers le bas, pénètre à l'intérieur de la chaudière et contient de l'huile dans laquelle plonge un thermomètre faisant connaître par conductibilité la température du liquide intérieur. On installe la chaudière A sur un fourneau allumé et on plonge le congélateur B dans une bâche contenant de l'eau froide (fig. 85), puis on cha jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint 130° : l'ammoniaque cha:

de sa dissolution, se volatilise, se comprime elle-même dans l'appareil et, lorsque la pression est devenue suffisante, se liquéfie dans la partie la plus

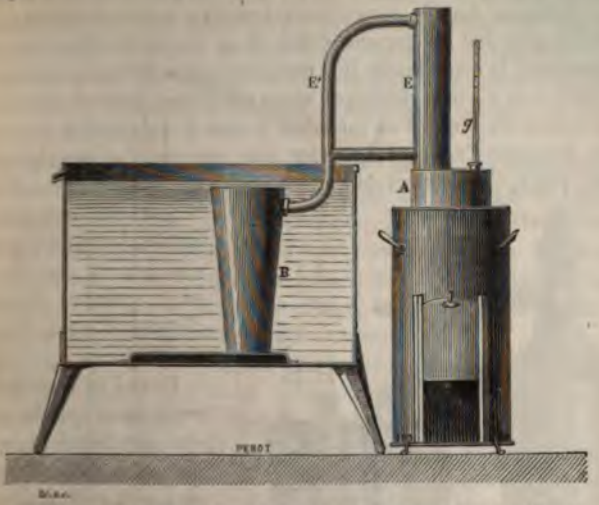


FIG. 85. — Appareil frigorifique à l'ammoniaque de M. F. Carré (première opération).

froide, c'est-à-dire en B. Dès que le thermomètre marque 130°, on enlève

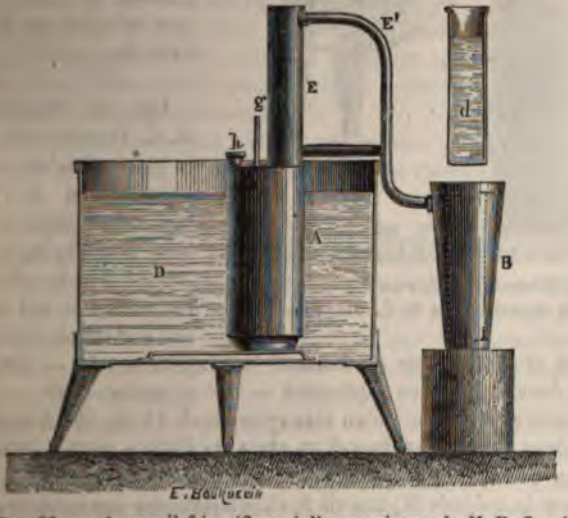


FIG. 86. — Appareil frigorifique à l'ammoniaque de M. F. Carré (seconde opération).

fourneau et on retourne l'appareil (fig. 86), en plongeant la chaudière A dans l'eau froide, mais en laissant au dehors le congélateur B. Une action

inverse de la précédente s'établit aussitôt : l'ammoniaque se dissout dans l'eau restée en A pour régénérer la solution primitive, la pression diminue et l'ammoniaque liquéfiée contenue en B ne tarde pas à bouillir; enfin la température s'abaisse dans le congélateur jusqu'au point d'ébullition qui correspond à la pression du gaz ammoniac dans l'appareil. Pour tirer parti de cet abaissement, le congélateur B a reçu une forme spéciale, à la fois conique et annulaire, une partie cylindrique ayant été laissée libre en son milieu. C'est dans cet espace libre que l'on introduit le vase *d* qui contient la substance à refroidir, l'eau que l'on veut congeler, par exemple. Le congélateur doit de plus être protégé du contact de l'air par une enveloppe de laine épaisse.

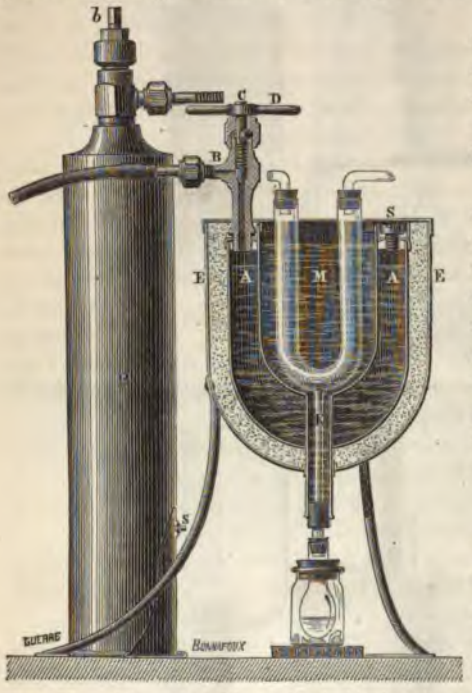


FIG. 87. — Réservoir à éther méthyl-chlorhydrique et frigorifère de M. C. Vincent.

Lorsque l'opération est terminée, le système se retrouve exactement dans le même état qu'avant l'expérience; l'appareil peut donc servir indéfiniment.

Quand le corps à refroidir ou le vase qui le renferme, ont une forme et des dimensions très différentes de celles de l'espace froid, il est nécessaire, pour faciliter la propagation de la chaleur, d'interposer un liquide incongelable tel que l'alcool ou une solution de chlorure de calcium.

149. 3° *Frigorifère.* — M. C. Vincent a disposé pour la production du froid par la volatilisation de l'éther méthyl-chlorhydrique ou chlorure de méthyle, un appareil auquel il a donné le nom de frigorifère et qui fonctionne, soit par simple ébullition sous la pression atmosphérique en donnant la température de — 23°, soit par ébullition dans le vide en atteignant — 45° et même — 50°.

Le frigorifère se compose d'un vase cylindrique AA (fig. 87), à double paroi, entre les deux enveloppes duquel on place de l'éther méthyl-chlorhydrique liquide; ce dernier est introduit à l'aide d'un robinet à vis BC que l'on manœuvre avec la poignée D; une vis S, s'appliquant sur une rondelle en plomb, étant légèrement desserrée, laisse échapper l'air intérieur et permet au liquide de prendre sa place dans le vase A. Tout le système est entouré de matières isolantes, maintenues par une enveloppe métallique EE, afin d'éviter l'échauffement par l'air ambiant. Cette enveloppe porte trois pieds qui su

refroidissement aussi énergique, mais ses propriétés, moins désagréables pour l'opérateur, le font souvent préférer. Quel que soit le liquide adopté, on dispose l'appareil de la manière suivante (fig. 88). On choisit une éprouvette en verre mince CC′, de 30 à 35 millimètres de diamètre et de 15 centimètres de longueur environ. On adapte à son orifice un bouchon B percé de trois trous: le premier trou, placé au centre, donne passage à un tube à essais M, dont l'extrémité fermée arrive à 1 centimètre du fond de l'éprouvette; au second est adapté un tube à gaz T, recourbé une fois, et pénétrant par sa branche verticale à la même profondeur dans l'éprouvette; par le troisième pénètre un tube A, semblable au précédent, mais dont la branche verticale ne descend pas sensiblement au-dessous de la surface inférieure du bouchon.

FIG. 88. — Congélation du mercure par vaporisation de l'éther méthyl-chlorhydrique.

Supposons qu'il s'agisse de congeler du mercure. On introduit dans le tube à essais 3 ou 4 centimètres cubes de mercure, puis, soulevant le bouchon B, on verse dans l'éprouvette un des liquides volatils précités jusqu'à une hauteur *h*, dépassant de quelques centimètres le niveau du mercure. On replace le bouchon. On met alors le tube A en communication avec un appareil propre à établir une aspiration énergique, une trompe à eau par exemple (voy. *Opérations dans une atmosphère raréfiée*): la pression dans l'atmosphère de l'éprouvette diminuant, l'air s'y précipite par le tube T plongé dans le liquide, et sous l'influence de ce courant gazeux rapide, l'évaporation s'effectue en déterminant un refroidissement intense. Bientôt le mercure se solidifie, cristallise, et se change en une masse métallique dure. Si on enlève le tube à essais, qu'on place son extrémité sur un billot de bois, et qu'on le frappe avec un maillet, le verre se brise, et le métal solide, mis à nu, s'aplatit sous le choc et se montre malléable. Bientôt l'air le réchauffe et il se liquéfie.

On peut remplacer l'aspiration de l'air par une soufflerie (voy. ce mot) adaptée au tube T, le tube A restant ouvert. Dans les deux cas, il est nécessaire d'emmener au loin, pour n'en être pas incommodé, les gaz qui s'échappent de l'appareil.

En agissant comme il vient d'être dit, un accident se produit qui empêche de suivre des yeux ce qui se passe dans l'intérieur des tubes pendant l'intervention du courant d'air : l'extérieur de l'éprouvette CC′, baignée dans l'atmosphère, ne tarde pas, à cause de sa basse température, à condenser l'humi-

é de l'air et à se couvrir de glace opaque. On évite cet inconvénient en susndant quelque temps à l'avance tout le système, au moyen d'un bouchon roé E, dans un col droit en verre V, au fond duquel on a placé des fragments chlorure de calcium sec; ce sel dessèche l'air du flacon, et le verre de éprouvette reste dès lors limpide.

Un autre accident, dû comme le précédent à la vapeur d'eau atmosphéique, peut interrompre brusquement l'expérience : l'air, en pénétrant dans a partie immergée du tube T, laisse déposer sa vapeur d'eau sous forme de lace à l'intérieur de celui-ci, qui ne tarde pas à être obstrué. En desséchant 'air avant son entrée dans l'appareil, on évite cet inconvénient; il suffit pour ela, de faire précéder T d'un tube rempli de chlorure de calcium desséché.

151. Obstacles apportés au refroidissement. — L'action de air ambiant, la conductibilité des corps en contact, le rayonnement, sont les principaux agents de réfrigération comme d'échauffement d'un corps placé librement dans l'atmosphère; leur ntervention amène plus ou moins rapidement l'identité des températures du corps et du milieu. Or il est souvent nécessaire, non lus de provoquer un refroidissement rapide, mais de le retarder. n obtient ce résultat de deux manières :

1° On enveloppe le corps à protéger contre le refroidissement, le substances mauvaises conductrices de la chaleur et d'une texure propre à empêcher les mouvements de l'air au contact du orps : la laine, le coton cardé, la plume, etc., conviennent pour cet sage. On les maintient au moyen d'enveloppes légères et peu conductrices elles-mêmes. De plus, on supporte les vases sur des pointes n bois ou en toute autre substance ne conduisant pas la chaleur.

2° On met le corps en contact avec une masse considérable, préalablement portée à la même température que lui. Pour que le refroidissement se produise, il faut que l'ensemble cède à l'air, non seulement la chaleur du corps, mais aussi celle de la masse; l'abaissement de la température se trouve dès lors retardé. Cette méthode est d'une application très facile en prenant pour masse un vase plein d'eau, d'un volume aussi considérable qu'on voudra, et convenablement chauffé, puis en y plongeant, soit nu, soit protégé par une enveloppe, le corps à maintenir chaud. Ainsi pratiquée, elle est particulièrement avantageuse lorsqu'il s'agit l'obtenir des cristallisations nettes en opérant sur peu de matière, les cristaux formés étant d'autant plus beaux que la lenteur du refroidissement est plus considérable : dans ces conditions, les choses se passent à peu près comme si on opérait sur ne quantité de matière égale à la masse totale.

CHAPITRE IV

VASES EMPLOYÉS DANS LES LABORATOIRES

152. Il nous paraît utile d'indiquer dès maintenant les vases de différentes matières et de diverses formes, que l'on emploie couramment dans les laboratoires, ainsi que les noms qu'on leur donne. Si fastidieuse qu'elle puisse être, cette énumération est indispensable pour les commençants. D'ailleurs, elle simplifiera beaucoup la suite de notre exposé. Nous la bornerons aux vases d'un usage général; nous ne parlerons des autres qu'à propos des applications particulières auxquelles ils sont réservés.

1.

VASES DE VERRE ET DE CRISTAL

153. Propriétés du verre. — Le *verre*, étant un mélange de polysilicates de diverses bases, parmi lesquelles dominent la soude, la chaux et la potasse, est à peu près inattaquable par les réactifs ordinaires. Comme il est de plus transparent, on conçoit qu'il constitue la matière la plus précieuse pour la confection des vases employés en chimie.

Il a cependant, à ce point de vue, plusieurs défauts. Il est mauvais conducteur de la chaleur. Il est surtout très fragile sous le choc, et se brise par l'influence d'un refroidissement brusque. Sa fragilité est beaucoup diminuée lorsque les objets ont été *recuits* convenablement après leur fabrication; elle est due, en effet, pour une grande partie, à ce que, après le façonnage de la matière pâteuse, les parties extérieures sont déjà refroidies et solidifiées, quand les parties internes sont encore molles : la contraction qu'éprouvent ces dernières, en se solidifiant à leur tour, détermine une sorte de traction vers l'intérieur, et, par suite, un équilibre instable. Le recuit maintenant l'ustensile façonné à la

npérature du ramollissement commençant, permet à la matière reprendre son homogénéité, et la lui conserve en assurant refroidissement lent et régulier. Le *verre trempé*, c'est-à-re le verre refroidi brusquement en plongeant les pièces façon-ées et chauffées au rouge, dans un bain d'huile maintenu à une mpérature convenable, acquiert au contraire une grande résis-ance au choc et aux variations de température; toutefois ce erre, quoique moins fragile que le verre ordinaire, est peu pproprié aux usages des laboratoires : lorsqu'il se brise, ses agments se séparent violemment, ce qui entraîne la perte du ontenu, alors que dans les mêmes conditions, le verre ordinaire mplement fêlé, aurait permis, dans beaucoup de cas, de ecueillir le produit qu'il renfermait.

Le *verre incolore ordinaire*, dont sont faits en France les ases de chimie, est formé essentiellement de silicates acides de haux et de soude. Il est souvent trop alcalin, trop fusible, et sur-out insuffisamment recuit, en un mot, de qualité assez médiocre our faire désirer aux chimistes qu'une amélioration soit apportée sa fabrication. En Bohême, on façonne les mêmes ustensiles vec un verre de composition différente, dans lequel la potasse st substituée à la soude; ce verre est beaucoup plus beau, moins ragile, et surtout moins fusible.

Le *cristal* est un verre potassique dans lequel l'oxyde de plomb a été employé à la place de la chaux. Il est très fusible et de aible dureté, mais très beau et peu fragile. Dans le *demi-cristal*, le remplacement de la chaux par l'oxyde de plomb n'est que partiel.

La présence de certains oxydes métalliques dans le verre lui communique des colorations diverses ; la coloration verte du verre common est due au silicate de protoxyde de fer plus ou moins peroxydé.

154. Vases n'allant pas au feu. — Les vases de verre ou de ristal destinés à conserver, à la température ordinaire, les réactifs olides ou liquides, sont les suivants :

Le *flacon* ou *goulot* (fig. 89) ; le *col droit*, dont l'ouverture est lus large (fig. 90) ; le *bocal*, dont l'orifice a une largeur appro-ant de celle du vase lui-même (fig. 91) ; la *conserve*, qui a la rme d'un cylindre ouvert par l'une de ses bases (fig. 92).

Ces vases peuvent être fermés par des bouchons de liège ou de caoutchouc; toutefois, ces substances organiques étant détruites par un assez grand nombre de composés chimiques, on adapte souvent aux orifices des ustensiles précédents, des bouchons de verre rodés qui les ferment exactement. Pour roder un bouchon de verre, on introduit dans l'ouverture à boucher une tige en

Fig. 89.
Flacon.

Fig. 90.
Col droit.

Fig. 91.
Bocal.

fer, légèrement conique, fixée à un tour au moyen duquel on lui imprime un mouvement de rotation rapide autour de son axe et recouverte d'une bouillie faite d'émeri grossier ou de sable siliceux et d'eau. Le verre s'use rapidement et l'ouverture prend

Fig. 92.
Conserve.

Fig. 93.
Col droit bouché à l'émeri.

Fig. 94.
Conserve à couvercle.

une forme conique régulière. D'autre part, on use de même un bouchon de verre façonné, en l'introduisant dans un manchon conique en fer, qui tourne rapidement et est garni de matière dure et pulvérulente, mélangée d'eau. L'ouverture et le bouchon ayant été amenés à des dimensions telles que le second pénètre

remier, on fixe le bouchon sur le tour, on l'enduit de ière dure et humide, puis on l'use comme précédemment le faisant tourner dans l'orifice même auquel il doit s'ap- uer. Finalement, on doucit les surfaces de contact en in- osant entre elles des poudres dures de plus en plus fines. vases ainsi fermés en verre sont dits *bouchés à l'émeri* . 93).

Lorsqu'il s'agit de vases largement ouverts, ce mode de ferme- e convient peu. C'est ainsi que pour les conserves, on remplace bouchons de verre rodés par des couvercles en verre dont les ds s'appliquent aussi exactement que possible, sur ceux du e qu'ils recouvrent légèrement (fig. 94).

Fig. 95.
lacon à une tubulure.

Fig. 96.
Flacon à deux tubulures.

Fig. 97.
Flacon tubulé dans le bas.

Les vases précédents entrent aussi dans la disposition des appa- ls. Il arrive alors fréquemment qu'ils doivent être pourvus uvertures multiples. Les verriers y adaptent dans ce but des *ulures*, c'est-à-dire des goulots supplémentaires. Le flacon re- senté dans la figure 95 est dit *tubulé* ou *à une tubulure ;* celui la figure 96 est *bitubulé* ou *à deux* tubulures ; enfin celui de igure 97 est *tubulé dans le bas*. Comme on le voit, la posi- des tubulures peut être quelconque. Dans tous les cas, le mbre des tubulures que l'on désigne ne comprend pas le goulot lus généralement l'ouverture que le vase possède d'ordinaire. flacons à tubulures supérieures portent le nom de *flacons Woolf*. Des tubulures peuvent être adaptées de la même ière aux vases de verre de toutes formes.

es vases cylindriques, semblables aux conserves mais un peu larges et de grandes dimensions, portent le nom de *seaux*.

Des vases analogues, de forme très basse, sont appelés *cristallisoirs* (fig. 98) ; ce nom indique leur usage habituel.

FIG. 98. — Cristallisoir.

FIG. 99. — Verre à expérience.

Citons plus spécialement les *verres à expérience* (fig. 99), de forme conique et munis d'un large pied, les *vases à précipiter* (fig. 100), de forme cylindrique et portant sur le bord une dépression formant bec pour faciliter l'écoulement du liquide, et

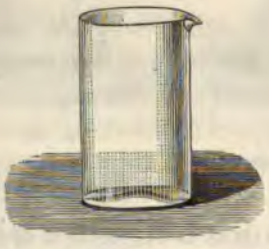


FIG. 100. — Vase à précipiter.

FIG. 101. — Vase à réaction.

enfin les *vases à réaction* (fig. 101), qui ne diffèrent des précédents que par leur forme tronc-conique, plus large vers le bas. Ces ustensiles, exclusivement réservés aux réactions faites à la température de l'atmosphère, sont suffisamment épais pour résister aux chocs ordinaires ; ils doivent à leurs formes une certaine stabilité.

155. VASES ALLANT AU FEU. — Lorsque les vases doivent être chauffés, il est nécessaire que leur forme ne soit pas une cause de fragilité et par suite que leur épaisseur dans les parties chauffées soit très faible en même temps que très régulière. C'est pourq leurs parties exposées au feu, reçoivent une forme plus ou m

e de celle d'une sphère ; ils sont le plus souvent façonnés
mple soufflage.

r chauffer les liquides, on se sert surtout des *ballons* 02) et des *fioles à fond plat*, appelées aussi *s à fond plat* ou plus simplement *matras* 03). On se sert encore du *matras d'essayeur*

Fig. 102.
Ballon.

Fig. 103.
Fiole à fond plat.

Fig. 104.
Matras d'essayeur.

104), quand le vase n'a pas besoin d'avoir de grandes sions. Lorsque les produits chauffés émettent des gaz ou des s à recueillir, on se sert souvent de *cornues* (fig. 105).

r certains usages, notamment pour refroidir et condenser peurs, on utilise les *ballons à long col*, différent des ballons ordinaires (fig. 102) r la longueur plus grande de leur goulot ; ne parfois à ces vases le nom de *matras*,

Fig. 105.
Cornue.

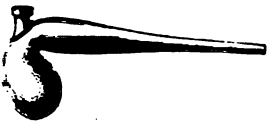


Fig. 106.
Cornue tubulée.

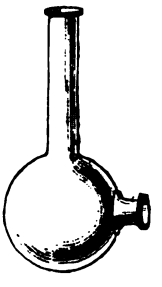


Fig. 107.
Ballon tubulé.

on applique aussi, on vient de le dire, aux fioles à fond g. 103).

cornues ainsi que les ballons à cols longs ou courts, peuvent unis de tubulures (fig. 106 et 107) qu'on ferme au besoin s bouchons de verre, rodés à l'émeri.

Les vases précédents, sauf les fioles à fond plat, se ter
inférieurement par des calottes sphériques qui ne per
pas de les faire reposer sur des surfaces planes et obl
interposer des supports appropriés. Depuis quelques
l'usage de vases à fond plat et allant sur le feu, s'est be
répandu, les verriers de Bohême les ayant fabriqués avec per
Ces *vases* dits *à filtrations chaudes*, reçoivent des formes va
dont les plus usitées sont représentées ci-dessous (fig. 108 et

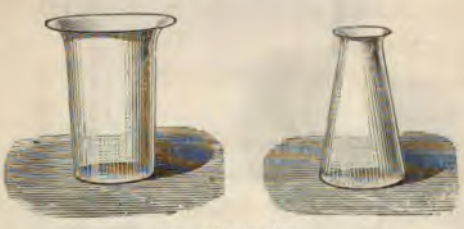


FIG. 108 et 109.
Vases à précipitations chaudes.

FIG. 110.
Entonnoir.

FIG. 111
Allonge.

156. VASES DIVERS. — A côté des ustensiles précédents, i
existe un très grand nombre d'autres, réservés à des usages
spéciaux. Les *entonnoirs* (fig. 110) servent à verser un liq
dans un vase à ouverture étroite et plus souvent encore au
trations (voy. ce mot). Les *allonges* (fig. 111) s'interposent e
un vase fournissant une vapeur et un autre destiné à rec
le produit de la condensation de cette vapeur : elles sont à
prement parler des réfrigérants dans lesquels l'air ambian
l'agent de réfrigération mis en œuvre ; leur usage tend à dispar

Les *capsules* en verre qui ont la forme d'une calotte sphéri
sont également peu employées. Les *cloches* dont le nom ind
la forme, se terminent à la partie supérieure, soit par un *bo*
de verre qui sert à manier l'instrument, soit par une tubulur
douille que l'on peut boucher, mais qui, s'il est nécessaire,
passage à des tubes de verre ou à tout autre objet. Les clo
étroites ou *éprouvettes à gaz* (fig. 112), sont destinées à recue
et à conserver les gaz sur l'eau ou sur le mercure. Les *éprouv*
à pied sont des vases cylindriques étroits, dont la forme assu
stabilité ; il en a été question plus haut comme vases ja
ou gradués (fig. 8 et 12); elles sont utilisées aussi dans la di
sition des appareils.

157. Enfin le commerce livre aux chimistes des tubes de verre cylindriques, plus ou moins larges et plus ou moins épais. Ces tubes sont d'ordinaire coupés par longueurs de 1 mètre ou de 1m,20. Ils servent aux usages les plus divers; ils fournissent aussi la matière première que l'on façonne à la haute température du chalumeau (§ 95) pour obtenir extemporanément les menus objets nécessaires. Il est indispensable que l'épaisseur des tubes de verre soit régulière : leur section normale à l'axe doit montrer une paroi de largeur constante dans toutes ses parties. Ils ne doivent contenir dans leur masse ni soufflures, ni stries, ni particules opaques ayant échappé à la fusion. Les défauts précédents rendraient leur travail beaucoup plus difficile.

Fig. 112. Éprouvette à gaz.

L'habitude prise par les verriers de ne pas recuire les tubes de verre est fort regrettable ; elle est pour les chimistes la cause de nombreux inconvénients et même d'accidents dangereux, en particulier dans le maniement des tubes scellés (voy. *Opérations sous pression*). Non seulement les tubes non recuits ne peuvent être façonnés que très difficilement et se détruisent dès qu'on les chauffe un peu trop vite, mais ils se cassent fréquemment dans le cours des opérations dont cet accident entraîne la perte; parfois même ils se brisent spontanément sans l'intervention d'aucune cause extérieure apparente.

On désigne sous le nom peu régulier de *tubes pleins*, ou mieux sous celui de *baguettes*, des cylindres de verre pleins, dont le diamètre varie de 3 à 10 millimètres; on les coupe en fragments de diverses longueurs qui, après avoir été bordés à la lampe (§ 165), servent d'*agitateurs*.

158. Travail du verre. — Le façonnement du verre se fait par des procédés simples, mais qui exigent de la part de l'opérateur un peu d'habitude. Les commençants feront bien de sacrifier un certain temps pour acquérir cette habitude. Quelques leçons d'un souffleur de verre habile, leur épargneront beaucoup de peine et leur permettront d'atteindre un meilleur résultat.

Nous devons nous en tenir ici à quelques indications sur les opérations les plus indispensables.

1° *Couper le verre.* — C'est parmi ces opérations l'une des plus fréquentes. Il est facile de la pratiquer sur un tube étroit, en se servant d'un *couteau à couper le verre.* Celui-ci n'est autre chose qu'une lame d'acier, un fragment de lame de scie par exemple, qui a subi une trempe lui donnant une grande dureté, et dont les bords droits ont été usés à la meule de manière à former un tranchant bien affilé. En frottant avec ce tranchant la surface du tube dans une direction normale à l'axe, on entame légèrement le verre; il suffit ensuite de saisir le tube avec les deux mains, le trait étant placé au milieu, d'appuyer sur les pouces la partie du tube diamétralement opposée au trait du couteau et de faire un léger effort de flexion en ramenant les deux extrémités du tube vers l'opérateur. Si le trait a été suffisamment marqué, le tube se sectionne régulièrement et perpendiculairement à son axe.

Le couteau à couper le verre peut être remplacé par une lime triangulaire bien trempée. Ces instruments entament mieux le verre lorsqu'ils sont légèrement humectés.

Les tubes de gros diamètre ne peuvent être coupés aussi simplement. On les raye d'abord avec le couteau, puis on provoque la formation d'une fêlure dans la direction du trait. A cet effet, dans la flamme du chalumeau (§ 95) on chauffe au rouge, jusqu'au ramollissement, l'extrémité d'un tube de verre étroit ou d'un fil de fer et on applique la partie chaude sur le tube à couper, à 2 ou 3 millimètres de l'extrémité de la rayure et dans la direction que l'on veut donner à la section. Le tube se fêle presque immédiatement. On recule alors la masse de verre réchauffée de temps en temps, en la reportant dans la direction voulue et toujours un peu en avant du point où se termine la fente à prolonger.

La même méthode s'applique aussi, mais avec moins de facilité, pour couper des vases de formes variées; il est alors nécessaire d'échauffer le verre sur une assez grande distance en avant de la fente.

159. Comme corps chaud, à la place de verre rougi au feu, on peut faire usage d'un *charbon de Berzelius*, petite baguette cylindrique de 3 à 4 millimètres de diamètre, qui a la propriété de continuer à brûler lorsqu'on l'a allumée à une de ses extrémités. Les charbons de Berzelius s'obtiennent en laissant 16 grammes de gomme adragante se changer en mucilage épais par contact avec une quantité d'eau suffisante, ajoutant 8 grammes de benjoin

ans le moins possible d'alcool, et mélangeant le tout avec du charbon
n poudre fine, de manière à faire une pâte consistante et homogène ;
ıe cette pâte en baguettes de la grosseur voulue, que l'on fait sécher

ouper les tubes très larges, on se sert avantageusement d'un diamant
, monté de telle façon que sa partie coupante soit placée, non pas
trémité du manche, mais sur le côté. On introduit le diamant dans le
u'à la distance voulue et on trace intérieurement un cercle entier.
chocs extérieurs suffisent ensuite pour détacher les deux fragments

C'est qu'en effet une rayure pratiquée à l'intérieur d'un
ovoque sa rupture beaucoup plus facilement qu'une rayure
ure. Ce fait explique pourquoi les tubes de verre ne doi-
nais être nettoyés intérieurement à l'aide de tiges de fer:
de fer les raye et les brise; il en est de même de tout autre
ur. Aussi emploie-t-on pour cet usage des tiges de bois ou
re.
lames de verre planes se coupent au moyen d'un diamant
ier que l'on dirige à l'aide d'une règle ou d'un compas.

Percer le verre. — Le moyen employé dans les laboratoires pour
n trou dans un objet de verre est celui dont l'industrie fait usage
mêmes circonstances. Il consiste à appliquer à l'endroit voulu la
une lime triangulaire bien trempée ou d'un poinçon de même forme,
rimer à l'instrument un mouvement de rotation autour de son axe,
yant doucement mais constamment. L'acier attaque facilement le
ns ces conditions si on maintient au point de contact un peu d'es-
térébenthine. Le frottement d'un foret dur, auquel un appareil
ıe approprié communique un mouvement de rotation, permet, en
toujours d'essence de térébenthine, d'atteindre plus aisément le
sultat.

Chauffer le verre pour le ramollir. — Le chauffage du
eut être pratiqué avec tous les brûleurs à gaz ; mais de pré-
avec ceux qui consomment le gaz mélangé d'air, la
éclairante des autres déposant du charbon sur le corps
. Toutefois, à part quelques cas exceptionnels sur lesquels
viendrons, c'est du chalumeau à gaz (§ 95) que l'on se
peu près exclusivement pour travailler le verre ramolli
chaleur; lui seul d'ailleurs donne une température
ıte dans tous les cas. Avec cet appareil (fig. 52 et 53),
té d'air par un soufflet mobile à pédale (fig. 54), ou fixé

sur la table d'émailleur (fig. 55), on peut varier à vo lo grandeur, la forme et la température du jet gazeux en c tion.

La flamme a une température d'autant plus élevée, que l tité d'air qu'on lui envoie est plus considérable : lor s couleur est d'un bleu vif particulier, la température att ei maximum. Un objet de verre froid qu'on introduit brus qu dans cette flamme, s'échauffe inégalement et se brise pres qu jours. Pour éviter cet accident, on commence par chauffer d ment le verre en le tenant à une certaine distance au-dessus d flamme et on l'agite de manière à élever sa température progr sivement et assez largement autour du point sur lequel on veu opérer; on le rapproche ensuite peu à peu de la flamme, *dans la*quelle on le plonge finalement, lorsqu'on ne craint plus une élévation trop brusque de température. En même temps, on tourne constamment l'objet sur lui-même de manière à le chauffer aussi également que possible dans tout le voisinage de l'endroit à ramollir. S'il s'agit d'un tube, tenant les bras appuyés sur la table et les deux mains de chaque côté de la flamme, on supporte ce tube avec les doigts en évitant toute déformation, mais en lui imprimant un mouvement continu de rotation autour de son axe.

Le verre chauffé pendant trop longtemps devient opaque tout en conservant sa forme : il se *dévitrifie*. Cette altération est surtout rapide avec les verres riches en chaux et plus encore en magnésie : elle impose l'obligation de ne maintenir le verre dans la flamme du chalumeau que pendant le temps strictement nécessaire.

163. Le cristal exige de plus une précaution spéciale. Si la flamme est insuffisamment alimentée d'oxygène, elle renferme des éléments combustibl non brûlés ; ces derniers agissant à haute température sur le silicate de plon du cristal, réduisent le plomb qui donne à la masse une teinte brune, d'abo peu intense parce que la réduction n'est que superficielle, mais se foncc bientôt et devenant noire. Il est donc nécessaire de régler le chalumeau manière à produire une flamme oxydante.

164. Le *refroidissement du verre* exige autant d'attenti que son chauffage. S'il est brusque, la matière perd sa solidi ou même se brise spontanément avant d'avoir atteint la tempé rature ordinaire. Toute pièce façonnée au chalumeau doit don

recuite avant refroidissement et protégée contre l'action trop de de l'air froid. Dans ce but, on la sort lentement de la me et on la maintient pendant quelque temps au-dessus de -ci, à la température du ramollissement commençant. Il ré-, en effet, de ce qui a été dit plus haut (§ 153), que ce qu'il orte surtout d'éviter, c'est le refroidissement brusque ou iné-lans le voisinage du point de solidification.

5. 4° *Border un tube.* — Les tubes coupés présentent des s tranchants qui sont dangereux pour l'opérateur, qui atta-t les joints de caoutchouc auxquels on les raccorde, et qui lus, enlèvent toute solidité au verre, des fentes extrêmement es et qu'on ne voit que difficilement, se prolongeant sous influences diverses et entraînant la destruction du tube. On à ces inconvénients en *bordant* les tubes. Pour cela, on ffe leur coupure dans la flamme du chalumeau, en les nant constamment autour de leur axe, de façon à les chauffer lièrement, mais en ne portant le verre au rouge que dans oisinage du bord. Aussitôt que celui-ci est arrivé au ramol-ment, on arrête l'opération et on éloigne lentement de la me sans cesser le mouvement de rotation. Dès que le ramol-ment a commencé, sous l'influence de la capillarité, un it s'est produit sur la matière, retrait qui exagéré tendrait nner au verre une forme arrondie; son premier effet a pour émousser les bords. En chauffant plus longtemps, le e fondu s'accumulerait au bout du tube, diminuerait pro-sivement l'orifice et finirait par le fermer entièrement.

6. Il est préférable, lorsque l'ouverture d'un tube doit porter un bou-, d'*évaser* légèrement cette ouverture en la bordant. A cet effet, on fle l'orifice du tube comme s'il s'agissait de le border, mais en le ramol-t sur une longueur de 2 ou 3 millimètres, puis continuant à le tourner r de son axe, on frotte ses bords avec une tige de fer chaude, appli-intérieurement et tenue inclinée sur l'axe du tube. Il est plus simple e d'introduire dans le tube chaud et animé d'un mouvement de rotation r de son axe, un morceau de charbon de bois auquel on a donné, au a d'une râpe à bois, une forme conique ; le verre s'évase en s'appliquant surface d'un cône.

7. 5° *Courber un tube.* — On chauffe ce tube très régulière-sur une longueur égale à celle de l'arc qu'il doit décrire.

Il est indispensable de ne pas chauffer trop fortement. Dè
le verre cède à un mouvement des mains, on saisit les p
froides près de la courbure à produire, et on leur imprim
tement une légère flexion, en évitant les mouvements lat
qui le déformeraient et en maintenant exactement tout l'ens
dans un même plan. Si le verre, en se refroidissant, n'a
permis de faire la courbure complète, on le chauffe de nou
mais sans jamais accentuer le ramollissement. Quand la
bure est bien faite, le tube conserve dans toutes ses partie
diamètre en même temps que sa solidité (A, fig. 113); si le
a été trop chauffé sur le côté extérieur de la courbure, il s'a
extérieurement (B, fig. 113
a été plus fortement ramolli
l'intérieur de la courbure,
plisse et produit un étrangl
d'un autre genre (C, fig. 113
tubes, irrégulièrement recou
se brisent sous une très
traction. D'une manière gén
il est préférable de chauff
verre sur une plus grande
gueur et de faire des courb
rayons prononcés. En outre,
plus difficile de réussir qua
verre a été fortement chauff
petits mouvements irréguliers des mains entraînant alo
déformations latérales. Un tube fortement ramolli, dimin
diamètre et tend à se boucher.

FIG. 113.
Tubes bien et mal courbés.

168. C'est pour la même raison que l'on courbe souve
tubes en les chauffant, soit dans la flamme d'un bec de Bunse
est moins chaude que celle du chalumeau, soit et plus facil
encore, dans la flamme plane d'un bec éclairant dit *bec-pap*
on donne au tube la position indiquée par la figure 114,
tournant sans cesse autour de son axe, puis on agit com
été dit plus haut. Pendant l'opération, il se recouvre de cha
qu'on enlève aisément après refroidissement. On peut
avec le brûleur-papillon, laisser le tube se recourber d
même : si, en effet, lorsqu'il est suffisamment chaud, on l

obile dans la flamme en le soutenant seulement par une de
ranches, l'autre branche, entraînée par son poids, ne tarde
à se tourner vers le sol; si on incline simultanément en sens
raire, la partie maintenue, on voit la courbure se prononcer
lus en plus.

). Tous ces procédés ne s'appliquent facilement qu'aux tubes de petit dia-
e et suffisamment épais. Il est beaucoup plus difficile de courber les tubes
s et minces. On y parvient cependant en fermant le tube à une de ses
mités au moyen d'un bouchon, et en soufflant doucement par l'autre avec
uche, de manière à comprimer légèrement l'air intérieur au moment
verre ramolli se déforme sous l'action des mains; on évite ainsi l'apla-

Fig. 114. — Tube chauffé dans la flamme d'un brûleur-papillon.

ment du tube qui tend à se produire (§ 165). Un autre moyen moins
it au point de vue du résultat, mais d'une exécution plus facile, con-
à remplir le tube de sable fin parfaitement sec, puis à le traiter comme
tubes étroits: le sable maintient à peu près la constance du diamètre,
d'autre part il rend rugueuse la surface intérieure et même se soude
ellement au verre si l'on chauffe trop fortement.

70. 6° *Étirer un tube.* — On chauffe régulièrement ce tube
manière ordinaire, en le tournant et en le soutenant avec
mains placées de chaque côté de la partie à étirer. Lorsque le
e est devenu suffisamment mou, on le sort de la flamme et, en
tant les mains l'une de l'autre, on exerce sur lui une traction
e et régulière dans le sens de son axe, sans arrêter un seul
nt le mouvement de rotation. Le tube prend alors la forme
ésentée ci-contre (fig. 115), la matière rendue plastique par
leur, s'allonge en se rétrécissant et en formant deux cônes
is par un même tube mince. Les cônes de l'étranglement sont
ant plus allongés, que le verre a été ramolli sur une plus

grande longueur; ils sont symétriques si le chauffage et la traction ont été régulièrement opérés; la partie étirée qui les sépare est d'autant plus épaisse que l'on a chauffé davantage et d'autant plus étroite que l'on a tiré plus fortement. La rapidité avec laquelle

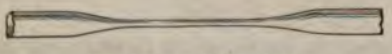


FIG. 115. — Tube étiré.

FIG. 116. — Tube à essais.

on agit influe aussi sur le résultat. Le mouvement de rotation pendant l'étirage, corrige notablement les irrégularités des autres mouvements et celles du chauffage; il maintient en coïncidence les axes des tubes avec ceux des cônes et du tube fin.

171. 7° *Fermer un tube.* — Lorsqu'on veut boucher un tube à une de ses extrémités, on commence par l'étirer dans le voisinage immédiat de cette extrémité. Comme la main manque de prise sur l'un des côtés de la partie à étirer, on chauffe un peu fortement le bout du tube à fermer, et on applique sur lui un autre tube de verre également chauffé : les deux verres ramollis s'accolent, et le second tube forme ainsi une poignée qui permet de manœuvrer le premier. Le tube étant étiré, on le chauffe vers le sommet du cône dans une flamme étroite, et par un mouvement de traction, on sépare la partie effilée; chauffant alors la pointe produite, on laisse le verre fondu s'accumuler à son extrémité, puis on enlève la petite boule de verre qui s'est constituée, en la touchant avec un morceau de verre chaud auquel elle adhère, et en étirant. L'excès de verre étant enlevé en répétant plusieurs fois, au besoin, la même opération, on chauffe la fermeture irrégulière du tube, et la sortant du feu, on souffle doucement par l'extrémité ouverte, en maintenant le mouvement de rotation autour de l'axe : le verre se gonfle et prend la forme d'une calotte sphérique qui termine le tube cylindrique.

En fermant ainsi des tubes minces de 15 à 20 millimètres de diamètre et de 20 à 25 centimètres de longueur, on obtient les *tubes à essais* (fig. 116) ou *tubes bouchés*, qui sont d'un usage journalier pour chauffer de petites quantités de liquide. Si la calotte sphérique n'est pas bien régulière de forme et surtout d'épaisseur, si on remarque dans le voisinage de son sommet une gouttelette de verre formant lentille, un tube bouché doit être rejeté : il se brise

us l'action de la chaleur. Les tubes de verre épais manquent ssi de solidité quand on les chauffe.

172. 8° *Souffler une boule.* — Cette opération présente quelque difficulté ur que la boule soit parfaitement régulière. En principe, il suffit de fermer tube par un bouchon à une de ses extrémités, de le chauffer régulièrement r une longueur suffisante pour fournir la quantité de verre nécessaire à la mation de la boule, et de souffler doucement dans le tube jusqu'à ce que mpoule sphérique qui se développe sous l'action de l'air comprimé, ait eint le diamètre voulu; en même temps, on maintient soigneusement les ux parties du tube sur le prolongement l'une de l'autre, tout en leur im- imant sans cesse le mouvement de rotation autour de l'axe. Si on souffle ns le verre tenu immobile, la poussée de l'air chaud qui tend à monter, gonfle boule plus fortement vers la partie supérieure et la déforme. Ce fait peut illeurs être utilisé pour rendre sphérique une boule qui, par suite d'une égalité dans le chauffage ou dans l'épaisseur du tube de verre, se développe latie sur un des côtés; celui-ci doit être maintenu tourné vers le haut ndant quelques instants et, quand la régularité est rétablie, on reprend le uvement de rotation.

Une boule soufflée sur un tube, peut être changée en un entonnoir placé au out de ce tube. Pour cela, on détache de la boule l'un des côtés du tube n opérant comme pour la fermer (§ 171), puis chauffant vers l'extrémité ainsi endue libre, une calotte sphérique du diamètre de l'ouverture que l'on veut nner à l'entonnoir, on souffle une seconde boule sur la première; coupant nsuite circulairement le verre de la seconde sphère à 1 ou 2 millimètres o-dessus de l'orifice de communication des deux boules, il ne reste plus qu'à ever la coupure à la lampe.

173. 9° *Souder deux tubes.* — Comme la précédente, cette opération, sans re très délicate, exige une certaine habitude. Tout d'abord elle ne réussit bien e si les tubes à souder sont faits de verres de même nature; la soudure 'un verre très fusible avec un verre peu fusible, ou celle d'un verre très dila- ble avec un verre peu dilatable, est toujours fragile et parfois ne résiste me pas au refroidissement.

Pour souder bout à bout deux tubes de même diamètre, on ferme l'un d'eux à e extrémité avec un bouchon, puis on chauffe également et simultanément ns une même flamme étroite, les deux bouts à affronter, coupés avec netteté rpendiculairement à leurs axes. Lorsque les bords sont bien ramollis sur une gueur de 1 millimètre à 1 millimètre et demi, sans sortir le verre de la mme, on applique exactement les deux sections l'une sur l'autre en puyant de façon à produire un léger écrasement. Élargissant alors la mme, on chauffe un peu plus largement, puis soufflant par l'ouverture restée re, on forme une boule (§ 172), ou plus exactement on dilate réguliè- ment le tube au point de la soudure. Reportant celle-ci dans la flamme, on ollit de nouveau le verre, et l'ampoule formée, se contractant peu à peu, tarde pas à disparaître. En arrêtant au moment voulu et en exerçant

une légère traction suivant l'axe, en même temps qu'on maintient l'air en pression à l'intérieur, on donne au point soudé un diamètre identique à celui des tubes à réunir. Le mouvement opéré dans la matière pendant le soufflage de la boule, contribue à parfaire la liaison des parties soudées, à régulariser l'épaisseur du verre et à donner la solidité nécessaire.

Lorsque les tubes à souder sont de diamètres inégaux, on étire le plus gros, puis on le coupe en un point où le cône qui le termine a un diamètre égal à celui du plus petit. On opère ensuite comme précédemment; toutefois il suffit dans ce cas de donner à l'ampoule un diamètre égal à celui du gros tube, pour que la soudure terminée se confonde avec ce dernier. C'est ainsi, par exemple, que l'on obtient les *tubes à entonnoir cylindrique* (fig. 117).

Fig. 117. Tube à entonnoir.

174. On a parfois besoin de souder un tube perpendiculairement à un autre, pour produire un joint à 3 branches. Dans ce cas, on chauffe régulièrement l'un des tubes préalablement fermé par un bout, dans le voisinage immédiat du point où l'autre doit venir se fixer sur lui; lorsque la température est voisine du ramollissement, arrêtant le mouvement de rotation, on dirige la pointe d'une flamme très fine et très chaude, sur la place choisie pour la soudure, puis cette place étant ramollie, on souffle doucement : une très petite ampoule se soulève sur la partie chauffée; cette ampoule fondue de nouveau, se dilate si on souffle fortement, puis se perce. Sans laisser le tube se refroidir, on détache rapidement avec le couteau à couper le verre, les parties de l'ampoule qui s'écartent de l'orifice, de façon à ne laisser qu'une sorte de manchon de verre, sur lequel on vient souder le second tube à la manière ordinaire. Il est nécessaire de dilater la soudure sur tout son pourtour; pour cela le second tube ayant été fermé d'avance à son extrémité froide, on opère successivement sur les divers côtés de l'ensemble en tenant d'une main chacun des deux tubes à souder; il est nécessaire également de ne pas laisser refroidir la partie du tube diamétralement opposée à la soudure et de recuire soigneusement le tout lorsque le travail est terminé.

175. 10° *Écrire sur le verre.* — Diverses circonstances et notamment la construction des vases jaugés ou gradués, imposent l'obligation de graver sur le verre des traits ou des caractères. On le fait de plusieurs manières.

La plus simple est basée sur l'emploi du *diamant à écrire*. Cet instrument consiste en un éclat de diamant de forme convenable pour rayer et non pour couper le verre, serti à l'extrémité d'un manche dans une monture en étain. Tenant le manche entre les doigts, le diamant ayant la direction voulue, on écrit avec lui à peu près comme avec un crayon. Toutefois une certaine habitude est nécessaire pour tracer ainsi des lignes et des caractè

réguliers. De plus, les traits sont toujours maigres et difficilement visi-. Le diamant est surtout commode pour numéroter rapidement les flacons les vases d'analyse.

n promenant à la surface du verre le doigt imprégné de certaines cou-rs à l'huile opaques, telles que le vermillon, on introduit ces substances s les traits du diamant qu'elles rendent dès lors aisément visibles. Le me procédé permet de faciliter la lecture de tous les instruments de verre dués, même lorsque les divisions ont été gravées à l'acide.

76. L'action de l'*acide fluorhydrique* sur le verre peut donner des its mats, nettement visibles; en même temps le mode d'emploi de cet nt permet de corriger avant la gravure, les faux traits ou les erreurs mises par l'écrivain. La gravure à l'acide est presque exclusivement em-yée par les fabricants d'instruments.

Pour graver le verre à l'acide fluorhydrique, on commence par enduire de e la pièce de verre; dans ce but, on tiédit cette pièce, avec un pinceau l'enduit de cire fondue, puis on la chauffe un peu au-dessus du point de ion de la cire, de manière que celle-ci en s'écoulant laisse à la surface l'objet une couche mince, régulière et continue. Après refroidissement, moyen d'une pointe d'acier qu'on appuie constamment, on trace à la ma-ne à diviser (§ 54) ou autrement (§ 55 et 56) les divisions à graver; puis on it de même toutes les indications nécessaires. La pointe met le verre à en tous les points que doit attaquer la gravure. Si l'on a fait quelque eur, en approchant un fil métallique chauffé, on fond la cire qui recouvre sitôt le faux trait, et on recommence l'écriture après refroidissement. cire peut être avantageusement remplacée par du vernis à graver, que n étend au pinceau.

Le verre étant mis à nu dans les parties à graver, on peut l'attaquer à l'a-le fluorhydrique de deux manières différentes : soit avec l'acide liquide, t avec l'acide gazeux. Le premier moyen est le plus simple et le plus pide, le second donne des résultats plus parfaits.

Avec l'acide liquide, il suffit de plonger la pièce tout entière, exactement otégée par la cire ou le vernis, dans une cuvette de plomb ou de gutta-rcha contenant de l'acide fluorhydrique très dilué (densité 1,035 ou 5° umé), en écartant avec une barbe de plume les bulles d'air qui séjournent ns les creux de l'enduit. On laisse en contact pendant quelques minutes : la rée de ce contact augmente la profondeur des traits, mais diminue leur ncité, or celle-ci contribue particulièrement à les rendre visibles. La nature verre influe beaucoup sur la rapidité de l'action; quelques essais préa-bles avec le même verre et le même acide dilué, permettent de recon-ître le nombre de minutes nécessaires pour produire une gravure nette-ent visible. On termine en lavant à grande eau, en fondant la couche otectrice et en l'essuyant, puis en dissolvant ses dernières traces par un u de benzine ou d'essence de térébenthine.

Pour employer l'acide fluorhydrique gazeux, on produit celui-ci dans une vette en plomb, obtenue au moyen d'une feuille de plomb rectangulaire nt on a relevé les bords. On étend au fond de cette cuvette une couche

de fluorure de calcium pulvérisé, on ajoute un grand excès d'acide sulfurique concentré et on mélange avec un morceau de bois ; l'acide sulfurique peu concentré ou employé en quantité insuffisante, donne un gaz humide qui fournit un moins bon résultat. Sur les bords de l'auge, on suspend les objets à graver, au moyen de tiges ou de crochets en plomb, les traits étant tournés vers le bas. Enfin on recouvre le tout d'une feuille de plomb. Après quelques heures, l'action est terminée ; on s'en assure en soulevant l'enduit au voisinage d'un trait et en tâtant avec l'ongle la profondeur de celui-ci. On arrive plus vite, en chauffant légèrement la cuvette pour accélérer le dégagement de l'acide fluorhydrique ; dans ce cas un quart d'heure au maximum suffit d'ordinaire, mais la gravure est moins belle qu'à froid ; de plus il est nécessaire de limiter soigneusement l'élévation de la température, afin d'éviter la fusion de la couche protectrice et par suite la disparition du tracé. On termine en lavant à grande eau et en nettoyant la surface comme il a été dit.

M. Kessler a indiqué la recette d'une *encre à écrire sur le verre* au moyen d'une plume métallique ordinaire ; cette encre grave le verre après un contact assez court. On l'obtient en saturant d'ammoniaque un volume donné d'acide fluorhydrique commercial, ajoutant un volume égal du même acide et délayant dans le mélange une quantité de sulfate de baryte finement pulvérisé ou mieux précipité, suffisante pour l'épaissir et l'empêcher de s'étendre sur le verre. Après quelques minutes d'application, on lave à l'eau. Cette encre peut être conservée dans une petite bouteille en gutta-percha ; le sulfate de baryte se déposant peu à peu, on place avec elle dans le vase quelques grains de plomb qui mettent rapidement la matière pulvérulente en suspension quand on agite le flacon au moment d'employer le liquide.

2.

VASES DE PORCELAINE

177. Porcelaine. — Cette substance est essentiellement un mélange de silicate d'alumine avec une petite quantité de silicate de chaux. Mis en pâte plastique, façonné et cuit à une température rouge modérée, ce mélange donne des objets poreux qui constitue la *porcelaine dégourdie ;* cuit une seconde fois plus fortement, il produit le *biscuit de porcelaine.* Les objets en *porcelaine émaillée*, c'est-à-dire recouverts d'un enduit brillant, vitreux et parfaitement lisse, sont fabriqués en déposant sur la pièce façonnée et cuite en dégourdi, une couche mince d'un silicate alumino-alcalin, plus riche en alcali et par conséquent plus fusible que la porcelaine elle-même ; une nouvelle cuisson est faite ensuite à une température suffisante fondre la *couverte*, mais insuffisante pour déformer l'objet.

3.

VASES DE GRÈS ET DE TERRE RÉFRACTAIRE

179. Grès. — Les poteries en grès-cérame dont la pâte est de nature argilo-siliceuse, infusible et très dure, ne fournissent aux chimistes qu'un assez petit nombre d'objets. Ceux-ci, suivant leurs usages, sont ou non recouverts d'une glaçure silico-alcaline.

Nous citerons les *terrines*, généralement vernissées à l'intérieur et dont la forme est le plus souvent celle d'un tronc de cône très évasé, reposant sur sa plus petite base ; les *tubes réfractaires* et les *cornues en grès* (fig. 119), émaillés à l'intérieur, sont de même forme que les tubes ou les cornues de porcelaine et desti-

Fig. 119. — Cornue en grès.

Fig. 120. — Creuset en grès.

nés aux mêmes usages, mais ils sont moins coûteux ; les *creusets en grès* dits *de Hesse*, de forme triangulaire vers le haut (fig. 120), servent à contenir les réactifs que l'on se propose de porter à des températures très élevées, etc.

180. Poterie réfractaire. — La poterie réfractaire proprement dite, variété de la poterie à pâte tendre, c'est-à-dire pouvant être rayée par le fer, est obtenue en mettant en pâte des silicates alumineux pulvérulents qui ne contiennent ni fer, ni chaux, ni aucune autre base susceptible de former avec le silicate d'alumine des silicates multiples fusibles, en façonnant cette pâte et en cuisant les objets après dessiccation.

Elle est employée à la fabrication des fourneaux dont il a été question plus haut (§ 70 et suivants).

Les *creusets* dits *de Paris* (fig. 121) sont également en terre
fractaire. Ils sont plus poreux que les creusets en grès et se
ssent pénétrer plus facilement par les substances fluidifiées
us l'action de la chaleur. Ils servent aux mêmes usages. Ils
uvent être fermés par un couvercle.

Les *fromages* (fig. 122) sont destinés à supporter les creusets
ns les fourneaux et à les relever dans le foyer en combustion.

Les *têts à rôtir* (fig. 123) servent à chauffer fortement les ma-
res que l'on veut griller, c'est-à-dire soumettre à l'action de
r en même temps qu'à celle de la chaleur (§ 201).

D'ailleurs la poterie réfractaire reçoit telle forme que l'on veut
donner. Elle permet de fabriquer les diverses pièces entrant

Fig. 121. — Creuset de Paris.

Fig. 122. — Fromage.

Fig. 123. — Têt à rôtir.

is la composition des appareils destinés aux opérations faites
t températures les plus élevées.

En façonnant une pâte obtenue avec du graphite pulvérisé et
litionné d'un peu d'argile, on fabrique des creusets très
fractaires, dits *creusets de plombagine*. Ces creusets sont, en
néral, beaucoup moins attaquables que ceux en poterie ordi-
ire ; on ne doit pas perdre de vue cependant que, dans certains
, le charbon qu'ils renferment peut intervenir comme réactif.

4.

VASES MÉTALLIQUES

81. Les métaux usuels étant attaquables par un très grand
nbre de réactifs, sont peu propres à la construction des vais-
ux de chimie. La fonte de fer cependant, surtout lorsqu'elle est

très carburée, résiste à certains agents qui attaquent d'ordinaire les métaux ; aussi quelques objets de fonte tels que les *creusets* et surtout les *marmites*, sont-ils assez fréquemment usités. Dans la majorité des cas et sauf ces exceptions, les métaux communs ne sont employés que pour les pièces qui ne se trouvent pas en contact immédiat avec les réactifs et pour quelques usages spéciaux.

182. Les vases d'argent méritent une mention particulière. Nous citerons les *capsules d'argent* qui servent spécialement à la fusion des hydrates alcalins, ces composés attaquant les vases de porcelaine et de verre; la même raison rend un *creuset d'argent* utile en analyse pour l'attaque de certains minéraux par les alcalis.

La fusibilité de l'argent est assez grande pour qu'on ne doive pas chauffer les vases précédents au-dessus du rouge-cerise ; ceux-ci doivent d'ailleurs être suffisamment épais à cause de la mollesse de l'argent.

183. *Vases de platine.* — Le platine est une exception parmi les métaux. Il n'est attaqué que par un assez petit nombre de réactifs et de plus il est fort peu fusible. Ses propriétés sont véritablement précieuses pour les chimistes. Les vases de platine les plus usités sont les capsules et les creusets. Ces objets sont d'un prix assez élevé ; aussi ne parlerons-nous ici que de ceux qui sont indispensables et dont les dimensions sont toujours restreintes. Ils ne doivent pas être en platine allié de cuivre, ainsi qu'il arrive quelquefois.

Les *capsules de platine* sont surtout utiles pour les incinérations; leur forme à peu près hémisphérique, largement ouverte, livre à l'air un libre accès sur la substance qu'elles contiennent. Une capsule de 35 à 40 millimètres convient très bien pour la plupart des opérations analytiques; elle doit être choisie assez épaisse du fond.

Les *creusets de platine* sont encore plus usités parce qu'ils se prêtent à des usages plus variés : ils sont hauts de bords, ce qui arrête les matières projetées; de plus ils sont munis de couvercles. Un creuset (fig. 124) de 4 centimètres de hauteur, à fond épais, répond à tous les besoins de l'analyse. Le couvercle reçoit deux formes différentes. Tantôt il consiste en un disque à bords rabattus s'appliquant exactement autour de ceux du creuset, et portant rivé à son centre un bouton qui permet de le manœuvrer avec une petite pince; dans ces conditions, il ferme bien et convient pour les opérations dans lesquelles on veut éviter l'inter-

vention de l'air. Tantôt, et cela est généralement préférable pour l'analyse, sa forme est celle d'une assiette (fig. 124) dont le bord se prolonge latéralement en une sorte de manche aplati : la partie creuse de l'assiette pénètre dans le creuset, tandis que le marli repose sur les bords; un couvercle de ce genre peut, dans certaines circonstances, remplir l'office d'une petite capsule.

Quand on les emploie, les vases de platine doivent être, non seulement propres, mais encore polis et brillants. Les cendres du charbon de bois les attaquent; aussi est-il nécessaire pour les conserver en bon état, de les introduire dans un vase en terre réfractaire ou en porcelaine, quand on les chauffe au milieu d'un foyer à charbon. La flamme du gaz les altère aussi d'une manière sensible; par son action, leur surface extérieure se recouvre d'un enduit gris et terne; il n'est donc pas inutile, même dans ce cas, de les protéger comme il vient d'être dit.

Fig. 124. — Creuset de platine.

Leur nettoyage se fait en frottant la surface avec le doigt mouillé et imprégné de *sable de mer* siliceux : les grains de ce sable sont ronds et polissent le métal sans le rayer. Le frottement du sable ordinaire grave le platine et détériore la surface du creuset. Le nettoyage intérieur est parfois empêché par la présence de substances qui proviennent d'une opération précédente et qui adhèrent au métal; on fond alors dans le creuset du bisulfate de potasse ou du borax, et on maintient ces réactifs en fusion pendant quelque temps. Après refroidissement, on laisse séjourner le creuset dans l'eau bouillante qui dissout les sels. Si les matières à enlever sont au dehors, on chauffe le creuset au rouge, puis on le roule dans les sels précédents pulvérisés; ceux-ci adhèrent au métal, que l'on maintient ensuite au rouge pendant quelques minutes. On termine dans tous les cas en lavant à l'eau et en frottant avec du sable de mer. Il suffit souvent de mettre le vase en contact avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique ours pour enlever les corps étrangers.

184. Il est indispensable de ne pas oublier que certaines substances attaquent le platine et ne doivent jamais être mises en contact avec ce métal, surtout à chaud. Nous citerons les principales : 1° l'eau régale ou tout mélange susceptible de fournir simultanément et à l'état de liberté, les acides azotique et chlorhydrique; 2° les réactifs producteurs du chlore libre; 3° le phosphore ou tout mélange capable d'engendrer du phosphure de platine; 4° les alcalis caustiques en fusion; 5° les azotates alcalins ou alcalino-terreux chauffés au rouge; 6° les sulfures alcalins, les mélanges de sulfates alcalins avec le charbon ou un autre réducteur, et les sulfures métalliques en présence des alcalis; 7° les métaux fusibles qui s'allient au platine, le zinc, l'étain et le plomb en particulier; 8° les oxydes de plomb et de bismuth qui cèdent leur oxygène et forment des alliages, etc.

La formation à haute température, d'un alliage de platine et de fer, fait qu'on doit éviter de supporter par du fer les vases de platine à chauffer au rouge. On trouvera plus loin (§ 187) les précautions à prendre en pareil cas.

CHAPITRE V

SUPPORTS

185. A cause de leurs formes irrégulières, beaucoup d'ustensiles de chimie ne conservent pas spontanément les positions qu'ils doivent occuper dans l'arrangement des appareils ; il est donc nécessaire qu'ils soient maintenus dans ces positions. On donne le nom de supports aux instruments dont on fait usage à cet effet. Parmi ces instruments les uns ne permettent de donner aux ustensiles qu'une seule position ; les autres, au contraire, sont plus ou moins articulés et peuvent les maintenir dans des positions diverses ; ces derniers sont forcément un peu plus compliqués.

186. Supports a position fixe. — Les supports à position fixe sont surtout destinés à recevoir les objets sphériques qui ne peuvent être déposés sur un plan sans rouler ou se renverser, les ballons, les capsules et les cornues notamment. Les plus simples sont les *valets ;* ils consistent essentiellement en un anneau épais, sur la partie creuse duquel on fait reposer la calotte sphérique du vase qui se trouve ainsi maintenu ; ils sont faits d'ordinaire en tresse de paille ou de jonc, mais se détériorent alors assez vite.

Les valets en bois tour[illegible] consi[illegible] un cylindre de bois, dans l'une des [illegible] une cavité hémisphérique don[illegible] ou 10 millimètres, à celu[illegible] repose sur les bords annu[illegible] bois dans lequel

[illegible] servent [illegible] relative- [illegible] plaçant [illegible] ir (§ 180, [illegible] le fixer, et

en coulant dans le têt du plomb fondu. Après refroidissem fromage qui est conique, s'enlève facilement de l'anneau lique. Ce dernier sert de valet dans un bain d'eau où il ne s pas comme les valets de paille ou de bois; il est aussi trè mode pour charger et maintenir plongés dans l'eau, les ballo flacons, etc., qui tendent à flotter et à se renverser; sa fo prête très bien à cet usage, le col du ballon ou le goulot du pouvant être introduits dans son orifice.

187. Quand l'objet doit être supporté, non pas au-dessus table, mais au-dessus d'un fourneau, le valet est ren par le *triangle* (§ 188, fig. 127, *t*). Celui-ci est en fer ou en gros fil de fer; il repose par ses pointes sur les du fourneau et il supporte l'objet sphérique par le de ces branches. On rappellera ici que la toile métalli interposer entre l'objet et le feu (§ 100) doit être placée triangle.

Lorsque le vase à chauffer est une capsule ou un creu platine, ainsi qu'il arrive souvent en analyse, il est nécessa ne pas laisser le fer du triangle en contact à haute tempé avec le platine (§ 18 y arrive de plusieu nières. La plus mique et l'une d leures consiste à triangle avec de de pipe : on co morceaux de pipe de longue

FIG. 125. — Triangle en tuyau de pipe.

a, *b*, et *c* (fig. 125), on les lime en sifflet à leurs e et on les enfile dans un fil de fer ou de platine; on dernier en rapprochant les facettes limées et en fo triangle que l'on ferme en roulant le fil métallique même. La terre de pipe étant à peu près infusibl blable triangle ne se déforme pas aux températures vées. Quelquefois on se contente d'entourer d'une feu platine le milieu des branches d'un triangle en fer, autour de lui du fil de platine; quelquefois, encor triangles entièrement en platine; ces d[illegible]

entent, plus encore que les précédents, l'inconvénient de se rmer au rouge vif sous le poids de l'objet.

88. Beaucoup de fourneaux sont munis de montures circus sur lesquelles on peut faire reposer les pointes du triangle, n est même un grand nombre qui ont des montures portant s points saillants, sur lesquels pose l'objet à chauffer et qui ensent de l'usage du triangle, mais d'autres sont dépourvus toute monture. C'est ce qui arrive notamment, pour le brûleur Bunsen. Il est alors nécessaire de faire usage de supports d'un

Fig. 126. — Trépied.

Fig. 127. — Support de M. Berthelot.

autre genre. On se sert de *trépieds* en fer, formés d'un cercle reposant sur trois pieds rivés de 120 degrés en 120 degrés. Pour donner plus de solidité aux pieds qui tendent à s'écarter, on les rive par leur partie inférieure à un cercle plus grand (fig. 126). La lampe se place au milieu du second cercle, le ballon ou la capsule étant supportés par le premier, recouvert d'une toile métallique. On interpose d'ailleurs un triangle s'il s'agit d'objets de petites dimensions. L'inconvénient des trépieds est de ne pas garantir le brûleur des courants d'air ; de plus ils sont peu solides. On les remplace avantageusement par le *support en tôle* de M. Berthelot (fig. 127).

Ce support n'est autre chose qu'un tuyau en tôle, cylindrique, de 10, 15 ou 20 centimètres de diamètre et de 20 centimètres de hauteur, portant à son extrémité supérieure trois entailles d'inégales profondeurs, dans lesquelles s'engagent les

pointes du triangle, et à son extrémité inférieure trois entailles analogues, donnant accès à l'air ; l'une de ces dernières, plus largement ouverte, permet l'introduction du brûleur à gaz et livre passage au tube de caoutchouc qui alimente celui-ci. Ces appareils, peu coûteux, sont très stables ; si on les recouvre de zinc par galvanisation alors qu'ils sont complètement façonnés, ils résistent à un long usage.

189. Lorsqu'il s'agit de supporter un entonnoir au-dessus d'un vase à large ouverture, on se sert d'un instrument analogue aux précédents et consistant en une *planche percée* d'un trou cylindrique de 4 centimètres de diamètre ; cette planche a 1 centimètre d'épaisseur et 10 ou 12 centimètres de côté. On la place sur le vase et on engage dans son ouverture la douille de l'entonnoir, qui s'appuie ainsi sur les bords du trou. Les planches de ce genre sont d'un très bon usage ; elles servent aussi de valets pour les très petits objets. On les remplace parfois par une lame de verre percée ou par un petit cercle en porcelaine portant trois tiges, également en porcelaine ; celles-ci sont dirigées suivant trois rayons du cercle régulièrement espacés, et reposent sur les bords du vase, tandis que le cercle lui-même supporte l'entonnoir.

190. Les tubes recourbés et les appareils légers d'un certain développement, peuvent être suspendus à des barres horizontales, munies de crochets métalliques et faisant partie d'un cadre fixé à une planche ; celle-ci sert de pied à l'ensemble (fig. 128, A). Des ficelles-nouées suffisent pour relier les objets aux crochets.

191. Les tubes droits, les tubes bouchés, les pipettes, les thermomètres, etc., sont maintenus verticalement au moyen de *supports à tubes* ou *râteliers à tubes* (fig. 128, B) ; ceux-ci consistent en un cadre vertical, dont la branche horizontale supérieure est formée par une planche percée de trous dans lesquels passent les tubes. Pour empêcher ces derniers de glisser du pied, on pratique dans la planche qui sert de base à l'appareil, des entailles circulaires, de 1 ou 2 millimètres de profondeur et placées au-dessous de chaque trou : le bas du tube pénètre dans ces entailles. Le même râtelier peut, comme l'indique la figure, avoir plusieurs planches percées, fixées à des hauteurs diverses, pour recevoir des tubes de longueurs différentes.

192. Supports a position variable. — Ces appareils très variés dans leurs dispositions, mais les mouvements breux qu'ils produisent sont obtenus par un assez petit no

moyens. Les changements de hauteur résultent, soit du ssement du support sur une tige qui le traverse et qui est intenue verticale, soit du glissement dans un tube vertical ne tige solidaire avec le support, la position voulue étant fixée r une vis de pression. Les mouvements dans les autres direc- ns se font tous par rotation autour d'un axe.

93. *Supports en bois.* — Les supports en bois sont les plus ancien- ment usités. Leur solidité est faible, aussi les remplace-t-on de plus plus par les supports métalliques. Nous en dirons cependant quelques ts.

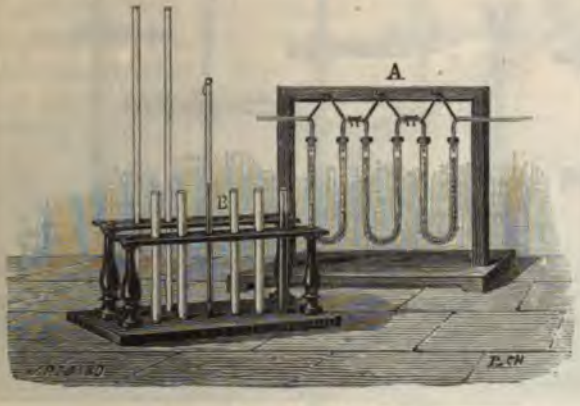


Fig. 128. — Supports à tubes.

Les modèles A et B (fig. 129) ne diffèrent que par la partie supérieure de rs tiges mobiles ; le premier, dit *support à chandelier*, donne un plan à uteur variable ; le second, dit *support à fourche*, forme une fourche plus moins élevée, entre les branches de laquelle un tube ou un col de cornue trouve arrêté dans ses mouvements latéraux. Tous deux sont constitués par tige cylindrique, pénétrant plus ou moins dans un tube vertical fixé à une lette formant pied ; une vis, en pressant sur la tige, la maintient à la hau- r voulue. Dans le *support à charnière de Gay-Lussac* C (fig. 129), la se termine par une pince articulée, obtenue au moyen de deux barres de s qui sont reliées par une charnière et que l'on peut serrer plus ou moins e sur l'autre, à l'aide d'une vis en bois ; ces barres sont creusées d'encoches ni-cylindriques, dans lesquelles pénètrent les objets saisis. La pince peut illeurs recevoir toutes les positions autour de son axe ; pour cela elle se mine par une cheville cylindrique, traversant la tête du support et dont le t forme une vis, sur laquelle se meut un écrou qu'il suffit de serrer pour r cette partie de l'appareil. Enfin, immédiatement au-dessous de l'axe rotation, un genou très simple, dont l'axe est perpendiculaire au précé-

dent, permet de donner à la pince toutes les positions possibles dans le pl vertical ; cette articulation est, comme les autres, rendue immobile par u vis de pression.

Dans les modèles D, E et F (fig. 129), la tige est fixe et maintenue ver cale sur un pied ; un anneau glissant sur toute sa longueur porte la pièce q soutient l'objet ; cet anneau est arrêté sur la tige à la hauteur voulue l'aide d'une vis. Dans le *support à entonnoir* D, un disque percé que traverse douille de l'entonnoir est adapté à l'anneau mobile ; dans le *support à tonnoir double* E, deux disques semblables sont fixés à un même anneau.

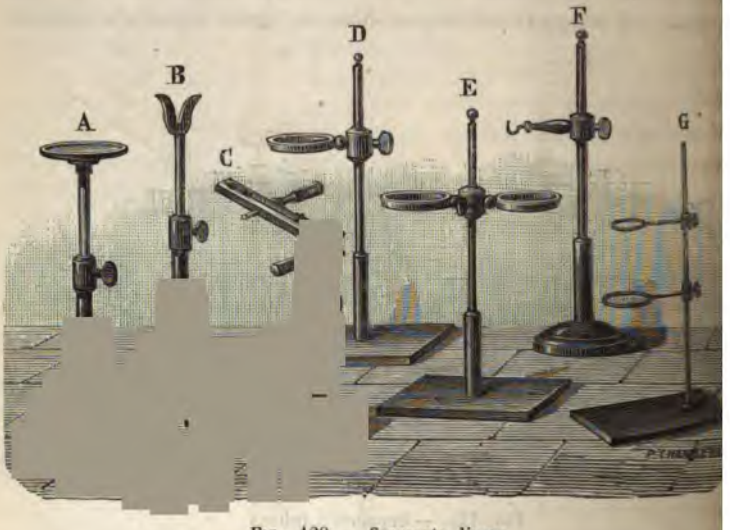


Fig. 129. — Supports divers.

support à crochet F, destiné à porter des tubes et à suspendre certains app reils, est formé d'une tige horizontale, fixée à l'anneau mobile et terminée p un crochet métallique. Enfin la pince articulée du support de Gay-Luss peut être adaptée à un anneau mobile du même genre.

194. *Supports métalliques.* — Dans les supports métalliques (fig. 129, G), les pièces sont fixées à un anneau glissant sur une tige verticale. Celle-ci est en fer ou mieux en fer recouvert de laiton, elle est vissée dans un socle en fonte de fer, très lourd, afin de donner de la stabilité au système. L'anneau mobile glisse sur la tige à frottement un peu lâche. Telle est du moins la disposition ordinaire, mais elle est défectueuse : elle ne permet d'enle pièce fixée à l'anneau qu'en faisant parcourir à celui-ci

ngueur de la tige, ce qui est incommode, surtout lorsqu'on veut acer plusieurs pièces différentes sur une même tige. Il est préable d'entailler latéralement l'anneau mobile (fig. 130), sur une rgeur suffisante, mais inférieure à un tiers de sa circonférence, ur donner passage à la tige; celle-ci est pressée sur une autre rtie de l'anneau par une vis métallique à laquelle la troisième rtie sert d'écrou. Bien disposés, les supports métalliques peuvent rendre des services très multipliés; pour une même tige tt' ée dans un pied, peut avoir toute e série d'anneaux taillés, portant chacun une pièce différente, soit un cercle fer tel que a, a' a'', plus ou moins rge et sur lequel on lace un triangle, it une fourche f ont les branches adaptent à un brûeur à gaz b que l'on eut ainsi maintenir une hauteur quelconque, soit encore es pinces c et d, rticulées de diverses manières. Ces ernières s'adaptent un anneau entaillé uble, qu'on peut er dans des directions perpendiculaires entre elles, d'une part la tige verticale et d'autre part à une tige mobile qui termine pince; cette dernière peut ainsi recevoir toutes les positions ssibles autour de son axe, et de plus, être avancée ou reculée avançant et en reculant la petite tige dans l'anneau. Enfin, pinces peuvent être articulées comme d, par un mécanisme alogue à celui de la pince de Gay-Lussac. Les pinces métaliques ont un seul inconvénient, celui de manquer d'élasticité et

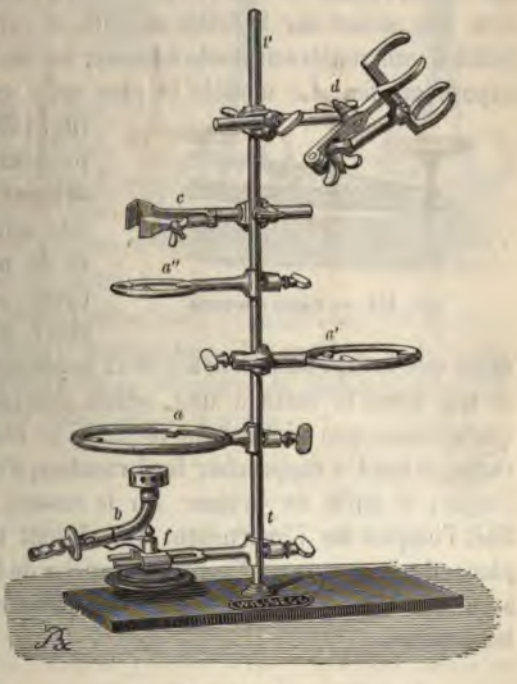


Fig. 130. — Support métallique articulé.

de briser les objets en verre lorsqu'on serre trop fortement; on le supprime en collant des lames de liège à l'intérieur des mors ou en garnissant ces derniers de bandes de caoutchouc.

195. Pinces. — Pour manier les objets chauds, on se sert de pinces mobiles. Lorsque celles-ci sont destinées à manœuvrer les vases de verre, elles sont faites en bois, le fer, surtout lorsqu'il est oxydé, rayant le verre et le cassant; cette dernière considération fait passer sur la faible solidité, et surtout sur la combustibilité d'une matière destinée à former un instrument fréquemment exposé au feu. Le modèle le plus usité est la *pince à matras* (fig. 131) destinée surtout à la préhension des objets cylindriques d'un petit diamètre, tels que les cols de ballons et de matras, les tubes, etc. Cette pince à ressort intérieur, ne maintient les vases saisis que lorsqu'on presse ses deux branches l'une contre l'autre, ce qui force la main à une action continue. On lui substitue quelquefois une pince dans laquelle le ressort agit en sens inverse, et tend à rapprocher les branches, c'est-à-dire à maintenir l'objet; il suffit de presser sur le ressort quand commence ou finit l'emploi de l'instrument. On obtient très simplement une pince de ce genre en fixant un manche de bois à une des pinces à ressort employées communément pour maintenir le linge ou les papiers.

Fig. 131. — Pince à matras.

196. Pour prendre le charbon ou manœuvrer les objets rouges de feu, on se sert de pinces en fer dont les branches présentent des formes assez diverses. Dans la *pince à charbon* (fig. 132), les branches sont droites et s'appliquent l'une sur l'autre dans toute leur longueur, quand la main rapproche les deux poignées. La *pince à olive* a ses deux branches courbées vers leur extrémité, de façon à laisser entre elles un espace elliptique dans lequel on peut saisir solidement un creuset. La *pince à bouts recourbés* a les branches recourbées vers le bout, afin de saisir le bord vertical d'un creuset, la pince et la main restant horizontales ou à peu

ès. La *pince à olive et à bouts courbes* (fig. 133) est l'une des us commodes; elle réunit les eux dispositions précédentes. On onne parfois aux mêmes pinces ne forme un peu différente : au eu d'être constituées par des ièces mobiles autour d'un axe à manière des ciseaux, elles consistent en deux branches réunies ar un ressort analogue à celui les pincettes.

Fig. 132. Pince à charbon.

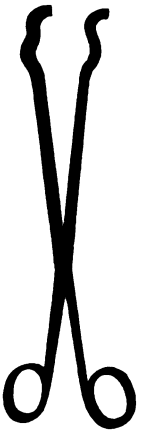


Fig. 133. Pince à olive et à bouts courbes.

Pour les très petits objets, on mploie des pinces à ressort, en cier ou en cuivre, dites *brucelles*. Lorsque ces pinces doivent tre portées à des températures ès élevées ou mises en contact ec certains réactifs, on termine leurs branches par des bouts de latine. Enfin, on les munit quelquefois d'un arrêt mobile, empêchant au besoin le ressort de se détendre et maintenant l'objet isi sans l'intervention continue de la main.

CHAPITRE VI

CALCINATION

197. Pour les anciens chimistes, ce mot n'avait pas exactement la signification que nous lui donnons aujourd'hui; pour eux la calcination était, et c'est de là que vient son nom, la transformation des métaux en *chaux métalliques*, c'est-à-dire, on l'a su depuis, en oxydes métalliques. Actuellement, par l'expression calciner un corps, on entend faire subir à ce corps l'action d'un chaleur intense, quelles que soient d'ailleurs les transformatio que cette chaleur provoque. Telle est du moins la *calcination pr prement dite* qu'il faut distinguer du *grillage* et de l'*incinératio* opérations dans lesquelles l'oxygène de l'air intervient et qui là répondent plus exactement à l'ancienne définition.

198. Calcination proprement dite. — Cette opération laquelle la chaleur agit seule, ne peut se pratiquer que dan vases fermés à l'accès de l'air. Les creusets en terre réfracta en grès de Hesse, fermés par un couvercle, y sont ordinair employés. Après avoir placé la substance à calciner da creuset, on dispose celui-ci dans un des fourneaux indiqué haut (chap. III) et pouvant donner la température que l'or atteindre, puis on les chauffe. Toutefois, la fermeture d'un par son couvercle n'étant jamais étanche, on opère mieux de l'air, en chauffant la substance dans une cornue de grès ferme l'orifice par un bouchon de liège traversé d'un verre étroit : ce dernier livre passage au gaz s'échappa cornue, sans permettre à l'air d'y rentrer. La *panse* de est installée au milieu d'un fourneau à réverbère (§ 73), le col sort d· ... rture latérale ména effet ent

oxygè
d'al

xygène qui pénètre par le joint du couvercle; cette matière est ordinaire-
nt le charbon. Dans ce but, on recouvre la substance de poudre de char-
n ou même on se sert de *creusets brasqués*. Ceux-ci ne sont autre chose
e des creusets réfractaires dont on a revêtu les parois intérieures d'une
uche de charbon, autrement dit d'une *brasque*. On les obtient en humec-
t avec de l'eau de la poudre de charbon de bois bien tamisée et formant
e pâte consistante qu'on introduit par petites portions dans le creuset à
asquer, préalablement imbibé d'eau. Après chaque introduction, on com-
me fortement la pâte au moyen d'un pilon de manière à rendre la masse
mogène et, avant d'ajouter une nouvelle quantité de pâte, on laboure légè-
ment avec la pointe d'un couteau la surface de la brasque polie par le
on; cette précaution a pour but de relier plus exactement la pâte que l'on
oute à celle qui l'a précédée. On remplit ainsi le creuset. Il ne reste plus
'à creuser au milieu de la masse avec le couteau, une cavité régulière et de
andeur voulue, puis à en lisser les parois au moyen d'un tube de verre fermé
son extrémité. La dessiccation du creuset brasqué doit être faite lentement.
La brasque de charbon présente un avantage d'un autre genre : elle em-
che le contact de la substance calcinée avec la terre du creuset et sert
ns certains cas à protéger ce dernier. D'autre part le charbon peut inter-
ir comme réactif et agir comme réducteur sur la substance calcinée; c'est
un fait étranger à la question qui nous occupe en ce moment, mais sur
uel nous aurons occasion de revenir.
Les matières alcalines doivent être calcinées dans des vases de fer ou de
te, à cause de la propriété qu'elles possèdent d'attaquer les silicates.

200. La calcination proprement dite est surtout employée pour
ectuer des décompositions, c'est-à-dire des éliminations. Appli-
ée aux matières organiques, elle provoque leur destruction
c dégagement de produits gazeux et formation presque con-
nte d'un résidu de charbon, lequel est mélangé des éléments
néraux que contenait la matière calcinée. La calcination prend
le nom de *carbonisation;* la cessation de tout dégagement de
eurs indique qu'elle est complète.

201. Grillage. — Le grillage est, nous l'avons dit, une calci-
tion dans laquelle l'oxygène de l'air intervient et réagit sur la
tière chauffée. Il constitue une opération très importante en
tallurgie. Dans les laboratoires, il a pour but soit de fixer de
xygène sur une substance, soit d'éliminer de celle-ci certains
ments que l'oxydation change en composés séparables.
Si le grillage porte sur un corps infusible, il constitue le *gril-
e proprement dit*. Il reçoit les noms de *scorification* ou de
pellation lorsque le corps est fusible; en pareil cas, il ne se

pratique guère que dans l'industrie ou pour les essais des matières d'or et d'argent (voy. ces mots). Enfin appliqué à des composés ne contenant qu'une faible proportion de substances fixes, aux principes végétaux ou animaux par exemple, le grillage laisse pour résidu des *cendres*, tous les éléments combustibles ayant été brûlés ; il porte alors le nom d'*incinération*.

En dehors des pratiques de l'analyse chimique dont nous nous occuperons plus loin spécialement, le grillage s'effectue de deux manières : à feu nu ou dans un fourneau à moufle.

L'un des ustensiles les plus simples que l'on emploie pour effectuer le grillage à feu nu, est le têt à rôtir (fig. 123, § 180), sorte de capsule en terre réfractaire, à fond très plat, dans laquelle on place la masse à griller. On dispose ce têt au-dessus d'un foyer allumé et on chauffe au rouge plus ou moins vif. On favorise l'action de l'air sur la matière en agitant celle-ci de temps en temps. Il est nécessaire d'assurer l'accès de l'air à la partie intérieure du têt, les gaz du foyer qui sont privés d'oxygène, entourant ce dernier et s'opposant par leur mouvement ascensionnel toujours rapide, à l'arrivée de l'air sur le corps grillé. Il suffit pour cela de faire reposer à la fois sur les bords du têt et sur ceux du fourneau, une lame métallique ou mieux une plaque de terre réfractaire de quelques centimètres de largeur : l'air extérieur, en passant au-dessus de cette sorte de pont qui détourne le courant des gaz chauds, pénètre librement jusqu'à la masse.

Les fourneaux à moufle (fig. 33, p. 52 et fig. 51, p. 66) et le fourneau à incinérer (fig. 46, p. 62) sont spécialement disposés pour effectuer l'opération du grillage. Le coffret (fig. 34, p. 52) étant porté à la température du rouge vif, on enlève le bouchon qui le ferme et on y introduit la substance placée dans un creuset ouvert ou mieux dans un têt, puis on ferme le coffret imparfaitement, en laissant à l'air un passage étroit. La ventilation s'établit de deux manières : d'une part, l'air va du moufle à l'intérieur du fourneau par les petites fentes ménagées dans le coffret; d'autre part, l'air pénètre autour du bouchon, par le bas de l'orifice du coffret et s'échappe vers la partie supérieure du même orifice. Il est nécessaire de régler cette double circulation gazeuse et de ne livrer passage qu'à la quantité d'air nécessaire, l'excès entraînant un refroidissement inutile du coffret et de son contenu. Quant à la température à laquelle se fait le grillage, on la règle en enfon-

plus ou moins le têt dans le coffret, celui-ci étant beaucoup plus chaud en arrière qu'en avant.

202. Le grillage étant une véritable oxydation, lorsqu'on l'applique à des matières difficilement oxydables ou que l'oxyde à former doit résulter d'une oxydation très profonde, on fait quelquefois intervenir certains réactifs oxydants, l'acide azotique principalement. On laisse refroidir la matière, on l'imbibe d'une petite quantité de cet acide et on chauffe de nouveau : il oxyde la matière en se changeant lui-même en composés moins oxygénés de l'azote, lesquels sont entraînés dans l'atmosphère ; on répète cette pratique autant de fois qu'il est nécessaire. Toutefois, il ne faut pas oublier que l'intervention d'un réactif peut souvent modifier la nature du produit de l'opération.

Une autre pratique permet d'atteindre le même résultat sans qu'on ait à craindre une modification quelconque. Elle consiste à laisser refroidir la masse imparfaitement grillée, à la pulvériser et à la griller de nouveau. La même manœuvre doit être reproduite plusieurs fois.

203. Emploi de la calcination en analyse. — Quand on dose un élément sous la forme d'un composé fixe et inaltérable par la chaleur, la calcination est l'un des moyens les plus simples dont on use pour chasser de ce composé toute trace d'humidité et le préparer à la pesée. Cette opération doit alors être faite dans des conditions particulières, répondant aux besoins spéciaux de l'analyse quantitative. Il est indispensable, en effet, de ne perdre aucune partie de la substance qu'il s'agit de peser avec précision ; de ne pas altérer cette substance, soit par la matière du creuset qui doit rester inattaqué, soit par les éléments organiques du filtre qui a servi à la recueillir, les calculs de l'analyse étant précisément basés sur l'invariabilité de composition du produit ; de ne laisser subsister aucune trace de la matière organique du filtre, lequel doit être entièrement brûlé. Les procédés forcément un peu minutieux de l'analyste, ont pour objet de remplir aussi exactement que possible ces conditions.

La calcination ne porte d'ordinaire que sur des substances préalablement desséchées (voy. *Dessiccation*). La présence de l'eau en quantité notable, occasionne presque toujours des pertes : la substance est-elle légère et pulvérulente comme la silice ? la vapeur d'eau l'entraine en se dégageant ; est-elle agglomérée et plastique ? la vapeur se forme dans sa masse, acquiert localement une certaine pression, divise la matière solide et la projette violemment au dehors du vase.

Suivant la nature de la matière à traiter, on opère dans des capsules et mieux dans des creusets de porcelaine ou de platine; ceux-ci doivent-être préférés autant qu'il est possible (§ 184), les premiers se cassant parfois au feu, ce qui entraîne la perte de l'analyse. Il est nécessaire tout d'abord de peser le creuset vide; après la calcination, on le pèsera de nouveau avec la substance et la différence donnera le poids de celle-ci; tout transvasement ayant pour but de supprimer une pesée, occasionnerait des pertes. Au préalable, on pose le creuset sur un triangle en terre de pipe (§ 187, fig. 125), porté lui-même sur le cercle d'un support métallique, et au moyen d'un brûleur de Bunsen, on le chauffe progressivement jusqu'au rouge; on laisse ensuite la température s'abaisser au-dessous du rouge sombre, puis à l'aide d'une pince, on enferme le creuset dans un vase à dessécher (§ 260), où il achève de se refroidir. On peut alors le peser. Cette opération préliminaire amène, pour la première pesée, le creuset au même état qu'il prendra pendant la calcination de la substance; elle a de plus l'avantage, quand il s'agit de creusets de porcelaine, de les recuire et de produire, alors que cela est encore sans inconvénient pour le résultat, les éclatements que la chaleur détermine souvent dans quelques-uns d'entre eux (§ 178).

On introduit ensuite la matière dans le creuset pesé, en agissant de diverses manières suivant la nature du produit. Si celui-ci est susceptible d'être réduit ou modifié au rouge par les éléments combustibles du filtre qui le contient, on sépare d'abord le filtre qu'on brûle à part et on réunit ensuite ses cendres au produit. Sinon, on peut calciner le tout ensemble et incinérer le filtre sans se préoccuper de la présence de la substance. Nous allons indiquer dans quelles conditions doivent être réalisées ces opérations.

204. Dans le second cas, qui est le plus simple, on aplatit le filtre sur lui-même, en le fermant par quelques plis faits à ses bords libres, de manière à envelopper de toutes parts la substance, et on l'introduit dans le creuset ouvert. On chauffe d'abord doucement avec un brûleur de Bunsen pour carboniser le papier, puis fortement pour l'incinérer. On arrive plus vite au résultat, en inclinant le creuset (fig. 134) et en plaçant le brûleur au-dessous de son fond. Un courant d'air s'établit ainsi à l'intérieur : il se produit plus régulièrement encore si l'on fait reposer sur le bord infé-

eur du creuset, soit son couvercle comme l'indique la figure 134, it encore une lame de platine ; ces objets détournent le courant azeux provenant de la lampe et favorisent l'entrée de l'air pur ans le creuset. On continue à chauffer ainsi jusqu'à incinération omplète et disparition de toute trace de charbon. Le creuset étant efroidi au-dessous u rouge sombre, n le redresse à l'aide 'une pince, et on le net dans le vase à lessécher. On le pèse le nouveau après efroidissement.

Fig. 134. — Calcination d'un précipité.

Parfois, pour activer la combustion u filtre, on renouelle la surface de la atière en l'agitant l'aide d'un fil de atine ; parfois enre, on laisse refroir, on mouille la asse de quelques uttes d'acide azotique, ou on l'additionne d'un fragment d'azotate ammoniaque pur et fondu, et on calcine de nouveau en chauffant abord doucement. On ne doit pas perdre de vue cependant que s pratiques plus expéditives peuvent être des causes de déper- tion du produit.

Toutes les fois que cela peut être fait facilement sans risque e perte, il est bon de retourner le filtre ouvert au-dessus du creut où on fait tomber le précipité, de replier le filtre vide sur luiême de manière à enfermer les parcelles restées adhérentes au apier et de le déposer sur la substance. Ces manipulations sont xécutées en plaçant le creuset au milieu d'une feuille de papier lacé noir, qui recueille tout fragment de matière tombant en ehors du vase. On calcine ensuite comme il a été dit plus haut, ais le filtre se trouvant à la surface, sa combustion se fait plus apidement.

On active encore mieux l'incinération des filtres en appliquant

avec un fil de platine sur la paroi rougie du creuset, les portions des cendres encore noircies par la présence du charbon.

205. M. Bunsen a montré qu'avec certaines précautions, les précipités bien essorés, tels que ceux obtenus par filtration à la trompe aspirante (voy. *Filtration*), peuvent être incinérés avec leur filtre, sans dessiccation préalable. A cet effet, on replie plusieurs fois le filtre sur lui-même en mettant au milieu les portions du papier qui sont en contact avec la matière; celle-ci se trouve ainsi entourée d'un grand nombre de doubles de papier provenant de la moitié du filtre restée vide. On applique le paquet obtenu sur la paroi du creuset incliné, puis on chauffe celui-ci en plaçant la flamme vers son orifice et en faisant reposer le couvercle presque horizontalement sur son bord (fig. 134). On chauffe très faiblement d'abord, jusqu'à carbonisation du filtre, en profitant de la conductibilité du métal, puis quand les dégagements gazeux ont diminué, on recule peu à peu la flamme vers le fond du creuset, et on la fait agir ainsi plus directement sur le filtre; on ne porte au rouge que lorsque les dégagements ont cessé complètement. On termine à la manière ordinaire.

206. Lorsque, contrairement à ce qui a été admis ci-dessus, le corps à calciner est réductible ou altérable au rouge par les éléments combustibles du papier, il est toujours préférable de séparer autant que possible le précipité du filtre et d'incinérer celui-ci à part. Dans ce but, sur une feuille de papier glacé noir, on applique l'ouverture du filtre retourné, parfaitement sec et contenant le précipité; par quelques déformations imprimées extérieurement au moyen des doigts, on détache la matière qui tombe sur le papier glacé. En appuyant les parois intérieures du filtre l'une contre l'autre, on sépare les parcelles qui y sont restées attachées. On recouvre alors la substance d'une cloche de verre afin d'empêcher son entraînement par les courants d'air. Le filtre replié plusieurs fois, puis roulé en une sorte de paquet cylindrique un peu serré, est entouré d'un fil de platine roulé en spirale et dont l'extrémité laissée libre sur une certaine longueur, permet de manœuvrer l'ensemble. On allume le filtre ainsi disposé, dans la flamme du brûleur et, pendant la combustion, on le maintient au-dessus du creuset pesé qui reçoit les

lres; l'incinération se poursuit rapidement quand on a soin réchauffer de temps en temps la masse en la passant dans la ime. L'opération se fait aisément et sans perte quand on se d'un brûleur de Bunsen qui traverse une assiette de porce- e percée en son centre; celle-ci repose sur un large écrou en ne d'étoile, adapté au tube du brûleur (fig. 135). On place le uset dans le voisinage de la flamme et sur l'assiette; celle-ci ueille les parcelles de ıdres qui s'échappent la spirale de platine. ıalement, par une se- ısse donnée au fil mé- lique, on fait tomber cendres dans le creuset, y ajoute ce que l'as- te de porcelaine a re- illi, et on termine l'in- ration à la manière naire. Quand elle est plète, on laisse refroi- et on verse dans le creuset la matière conservée sur le ier noir, en entraînant au besoin les dernières parcelles au en d'une barbe de plume. On calcine enfin le tout comme il dit plus haut (§ 204).

Fig. 135. — Brûleur Bunsen avec assiette en porcelaine.

n peut encore, avec des ciseaux, couper en lanières le filtre ié, prendre les morceaux en se servant d'une pince fine, et ›rûler successivement au-dessus du creuset où on laisse tom- les cendres. On chauffe ensuite le creuset au rouge jusqu'à nération complète, puis on ajoute le contenu du filtre et on inue comme précédemment.

ans les cas où les cendres du filtre ne doivent pas être mélan- s à la substance, on peut les incinérer à part dans un second ıset, ou plus simplement dans le couvercle de celui-ci.

07. Quel que soit le mode opératoire, il arrive que certains duits, le chlorure d'argent par exemple, se trouvent réduits tiellement pendant l'incinération du papier. Il est souvent pos- le, par des réactifs appropriés, de transformer de nouveau le ivé de réduction dans le produit de composition connue qui

doit être pesé. Dans l'exemple choisi, en versant quelques go d'eau régale faible sur les cendres du filtre, on change en chlo l'argent réduit, et il suffit ensuite de chasser par la chale réactif en excès.

208. Un point important dans l'application de tous les cédés indiqués, est de ménager l'accès de l'air dans le vas platine soit au moyen de son couvercle, soit avec une p lame de platine, ainsi qu'il a été dit plus haut (§ 204). I également intéressant, quand la matière est facilement ré tible, d'empêcher le gaz incomplètement brûlé du foyer, d sur elle; il faut alors éviter d'employer une flamme trop v mineuse et maintenir le creuset dans la partie supérieur celle-ci.

Le bec de Berzelius, à brûleurs de Bunsen multiples flamme circulaire (fig. 47, p. 62), est substitué au brûleur de sen simple, lorsque la calcination doit être faite à tempér très élevée. Pour chauffer plus fortement encore, on fait ag flamme soufflée du chalumeau et s'il est nécessaire, on protè creuset du refoidissement par un fourneau en terre réfrac à double enveloppe (fig. 56, p. 70).

209. La rapidité avec laquelle les moufles chauffés au gaz peuvent être au rouge, rend ces instruments précieux pour les calcinations analytique fourneaux représentés plus haut (fig. 46, p. 62 et fig. 51, p. 66) perm d'effectuer la calcination des précipités et l'incinération des filtres da temps très court, et même en opérant sur plusieurs creusets à la fo règle la température de la calcination en enfonçant plus ou moins le c dans le coffret. La marche de l'opération est d'ailleurs à peu près la que lorsqu'on chauffe directement avec un brûleur. On commence par boniser le filtre en chauffant le creuset fermé, puis, lorsque le dégag de fumée a cessé, on découvre le creuset et l'incinération se produit tr gulièrement, l'air qui arrive au contact de la matière calcinée étant à l pur et chaud. Après refroidissement, on ajoute le précipité s'il a été s (§ 206) et on porte au rouge le creuset, d'abord clos, puis ouvert. Le chau du creuset dans le coffret est très régulier et beaucoup moins localisé point que lorsqu'on emploie un brûleur; on augmente encore la régul du chauffage si on a soin de placer le creuset de platine, non pas en co direct avec le sol du coffret, mais dans un petit têt ou dans un petit cre de terre que l'on avance peu à peu vers les parties chaudes de l'appa Cette dernière manière de faire est particulièrement avantageuse lor la masse à calciner contient un liquide à évaporer : la chaleur agis surtout par le haut du creuset, on évite la production de la vapeur s

ond et, par suite, la projection du solide. La pratique du moufle s'acquiert rès vite.

Le fourneau à moufle chauffé au charbon (fig. 33, p. 52) exige pour être porté au rouge un travail plus long que la calcination elle-même ; il ne peut donc servir avantageusement que dans un laboratoire où on fait constamment un nombre d'analyses assez grand pour qu'on puisse le maintenir sans cesse en activité.

210. La calcination terminée, on laisse refroidir le creuset dans un vase à dessécher, puis on le pèse. En retranchant du chiffre de la pesée la tare du creuset et le poids des cendres du papier, on a le poids de la substance. On verra plus loin comment on arrive à former des filtres fournissant un poids de cendres insiblement constant (voy. *Filtration*).

CHAPITRE VII

FUSION

211. Fusion ignée. — Lorsqu'on chauffe un corps solide à des températures croissantes, il se présente une de ces températures à laquelle le corps passe de l'état solide à l'état liquide, autrement dit, subit la fusion. Ce changement d'état entraîne l'absorption d'une certaine quantité de chaleur qui devient latente; il en résulte que pendant toute sa durée, quoique le foyer continue à céder au corps de la chaleur, la température de celui-ci reste constante, pour s'élever de nouveau après que le phénomène est terminé.

La température à laquelle un corps entre en fusion, la *température de fusion*, est toujours la même; on la désigne souvent sous le nom de *point de fusion*. D'autre part, elle varie avec la nature du corps : tandis que la glace fond à 0°, le platine n'entre en fusion qu'aux températures les plus élevées et l'anhydride sulfureux solide devient liquide vers 100° au-dessous de zéro. La destruction de beaucoup de composés par la chaleur, empêche d'observer leur fusion. Quelques-uns restent solides aux températures les plus hautes que nous sachions produire; ils sont dits *réfractaires*.

En général, les corps en fondant passent brusquement de l'état solide à une fluidité qu'ils conservent ensuite sans variation notable. Certains cependant se modifient graduellement, sans qu'il soit possible de leur fixer une température de fusion précise; ils éprouvent la *fusion pâteuse*. Le verre ou les résines en sont des exemples. Toutefois, il est à remarquer que la fusion pâteuse s'observe surtout pour des mélanges.

La pression modifie la température de fusion; un accroissement de pression élève cette température pour les corps qui se dilatent en fondant et l'abaisse pour ceux qui, comme la glace, se contractent en devenant liquides (M. Bunsen).

La fusion telle que nous venons de la définir, constitue la *fusion ignée ;* elle résulte de l'action de la chaleur seule sur un corps homogène. Si au lieu d'opérer sur un corps défini, on chauffe un mélange de deux corps inégalement fusibles, la présence de chacun d'eux modifie la température de fusion de l'autre. Le point de fusion d'un mélange d'acides gras, par exemple, est plus bas que ceux des composants eux-mêmes.

212. Fusion aqueuse. — C'est quelque chose d'analogue que l'on observe pour les corps cristallisés renfermant de l'eau de cristallisation ; la présence de cette eau détermine la liquéfaction du corps à une température beaucoup plus basse que son point de fusion proprement dit. Le sulfate de soude sec, par exemple, fond à la température du rouge vif, tandis que le même sel, cristallisé avec dix équivalents d'eau, fond à 33°. La fusion qui s'opère ainsi est la *fusion aqueuse;* on dit aussi d'un corps en fusion aqueuse qu'il *fond dans son eau de cristallisation.* Ce phénomène participe autant de la dissolution que de la fusion proprement dite. D'ordinaire il s'accompagne de l'évaporation d'une partie ou de la totalité de l'eau.

213. Détermination de la température de fusion. — La variabilité des températures de fusion pour les différents corps et leur fixité pour un même corps, font que la connaissance du point de fusion d'un principe défini constitue l'une de ses caractéristiques. Les changements notables que la présence des matières étrangères apporte à cette température, permettent en outre de l'appliquer à la reconnaissance de la pureté du principe considéré.

Pour déterminer le point de fusion d'une substance, on commence par rechercher grossièrement cette température. A cet effet, sur le réservoir d'un thermomètre à mercure tenu horizontalement, on dépose un fragment de la substance puis, avec précaution, on expose ce réservoir au-dessus d'une source de chaleur ; la température s'élève et on ne tarde pas à voir la matière fondre au contact du verre chaud. On lit aussitôt l'indication du thermomètre.

On procède ensuite à la détermination exacte. A cet effet, on étire finement à la lampe un tube de verre large, mais peu épais (§ 170), et on le ferme à sa pointe par un jet de chalumeau. Après refroidissement, on fait pénétrer jusque dans la partie fermée et effilée, une parcelle de substance que l'on applique sur les parois du cône de verre par quelques petits chocs donnés sur la pointe de celui-ci. Au moyen de deux anneaux de caoutchouc détachés d'un tube avec des ciseaux, ou de deux liens de nature à résister à l'action du bain dont il sera question plus loin, on attache ce tube à la tige d'un thermomètre à mercure sensible, en l'appliquant parallèlement et en plaçant la pointe

fermée au voisinage immédiat du réservoir (fig. 136). Le faisceau ain
stitué est alors suspendu à un support et plongé jusqu'à une certain
teur au-dessus du réservoir thermométrique dans un vase de ver
vase à filtrations chaudes par exemple, contenant un bain form
liquide transparent. L'eau, la cire, le blanc de baleine, l'acide sul
concentré, l'huile, etc., conviennent également pour un bain de ce
on choisit l'une de ces substances d'après la température donn
l'expérience préliminaire. On chauffe d'abord rapidement jusqu'à q
degrés au-dessous du point indiqué par la détermination approxima
on règle ensuite le feu de manière à produire une ascension lente
colonne thermomé
Tandis qu'on agi
stamment le liquide
thermomètre afin de
tenir l'homogénéité
température du ba
observe soigneusem
fragment de sub
Tout à coup celui-ci
en fusion, et l'acti
pillaire du tube
contient, en déter
un mouvement b
du liquide de fusio
le changement d'éta
à apercevoir. Au
moment, on lit la
rature indiquée p
strument.

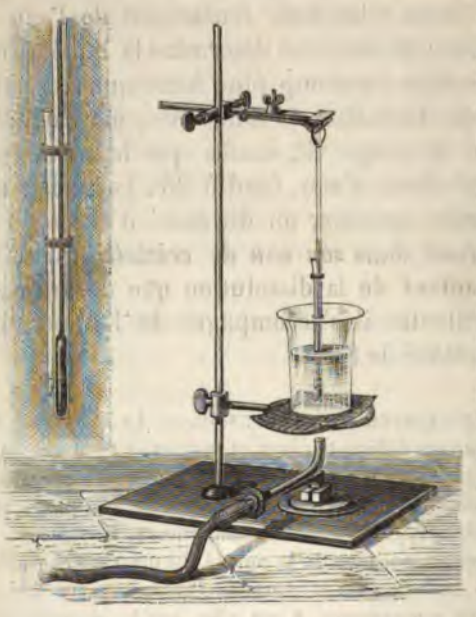


Fig. 136. — Détermination du point de fusion.

Les tubes très mi
presque capillaire
l'on obtient en étir
lampe un tube de
mince et large, c
nent mieux pour ce
que les tubes les plus étroits du commerce. Ils laissent établir plus
ment l'égalité de température entre le bain et la substance.

En répétant plusieurs fois l'expérience avec de nouveaux tubes, on
à des résultats constants et précis. Si la colonne thermométrique ne
pas tout entière dans le bain, il est nécessaire de faire un calcul de
tion (§ 221). Quant aux variations de la pression atmosphérique
n'exercent sur la fusion qu'une action tout à fait négligeable.

214. Cette méthode est l'une des plus générales. Elle suffit dans la
des cas. On en a indiqué d'autres ayant surtout pour but de faire pe
plus facilement à l'observateur l'instant de la fusion, ou bien s'appli
quelques substances particulières. Nous ne nous y arrêterons pas.

endant qu'à des températures très élevées, le procédé en question cesse re applicable. On supplée alors à son insuffisance par des méthodes calori- riques, c'est-à-dire en chauffant jusqu'à la température de fusion, un ds donné du corps enfermé dans une enveloppe, laissant tomber le tout s un calorimètre à eau et mesurant la température finale. Celle-ci permet uite de calculer approximativement la température cherchée, à condition endant que la chaleur spécifique du corps soit connue.

215. Méthodes de fusion. — On opère la fusion dans les es les plus divers, pourvu qu'ils soient appropriés à la nature la substance ainsi qu'à la température à laquelle elle fond.

Certaines substances étant altérables à l'air, leur fusion doit être tiquée à l'abri de celui-ci. Le zinc, le plomb, etc., sont dans cas. L'altération est d'autant plus forte qu'on dépasse davan- e la température de fusion. On évite tout accident de ce genre fondant la substance en vase clos, ou sous une couche d'un uide inerte : c'est ainsi que le phosphore peut être fondu s l'eau, le potassium sous l'huile de naphte, les métaux sous orax ou le verre fondus, etc.

es matières volatiles exigent également des précautions spé- es et l'emploi de vases clos. L'iode par exemple, dont les pératures de fusion et de volatilisation sont très voisines, et présente à la première de ces températures une tension de eur considérable, peut être fondu facilement en vase clos : on roduit dans un tube de verre épais, fermé par un bout, l'on étire ensuite à la lampe; un jet de chalumeau sur la ie mince du tube ferme l'appareil, qu'il suffit ensuite de er au-dessus de 113°,6. Pour l'arsenic, l'usage de ce procédé ndispensable, la sublimation s'effectuant vers 180°, sans fusion lable, celle-ci ne se produisant qu'au rouge sombre.

n utilise la fusion pour provoquer la cristallisation, ainsi que r séparer des substances inégalement fusibles ou inégalement ses à l'état fondu et donnant lieu à une superposition par ordre densités ; on l'emploie encore pour provoquer un mélange s intime des réactifs et déterminer les réactions.

CHAPITRE VIII

VAPORISATION

216. Formation des vapeurs. — L'action d'une chaleur
sante sur les corps solides, après les avoir fait passer de
solide à l'état liquide, leur fait prendre ensuite l'état de va
Ce second phénomène ne se présente pas avec les caractè
netteté et de simplicité qui distinguent le premier : en gé
dans les conditions où l'on opère d'ordinaire, il succède à cel
mais, tandis que la fusion s'accomplit à une température
blement fixe, les autres circonstances physiques n'ayant su
qu'une influence peu marquée, la *vaporisation* ou *volatili*
s'effectue en réalité aux températures les plus diverses, et
une intensité que la pression fait varier considérablement.

Lorsqu'on chauffe un corps renfermé seul dans un espace
il se volatilise jusqu'à ce que la vapeur qu'il émet dans l'e
possède une certaine pression, constante pour une même t
rature, mais croissante avec cette température; on appell
sion maximum ou *force élastique maximum* de la vapeur
pression au delà de laquelle la volatilisation cesse de s'effec
chaque température considérée. C'est cette force élastique
mum qui tend toujours à s'établir si l'espace clos renferm
quantité suffisante de substance à volatiliser. Les choses ét
cet état, si on diminue le volume de l'espace clos, autreme
si en comprimant la vapeur on cherche à augmenter la
sion qu'elle supporte, la température étant maintenue
riable, cette vapeur *se condense* partiellement, reprend
liquide, et cela en quantité telle que la tension maxim
trouve rétablie dans l'espace diminué.

Les tensions varient avec les températures suivant un
taine loi propre à chaque corps. Pour quelques-uns, la va
tion est nulle ou inappréciable jusqu'à une limite de tempé
au-dessus de laquelle elle s'effectue.

ıe vapeur est dite *saturée* lorsqu'elle se trouve en présence
excès du corps générateur; elle est *non saturée* lorsqu'elle
ous une pression inférieure à sa tension maximum et hors de
ésence d'un excès du corps générateur. Toute vapeur saturée
la température est maintenue invariable, ne peut être
primée dans un espace plus petit que celui qu'elle occupe,
éprouver une condensation correspondante. Il résulte de
ue les gaz et les vapeurs ne sauraient différer essentielle-
t; les gaz sont des vapeurs éloignées de la saturation :
r devenir des vapeurs saturées, puis pour se condenser,
ı'ont besoin que d'être comprimés et soumis à un abaisse-
t convenable de température.

le corps chauffé n'est pas isolé dans l'espace où il se vapo-
, s'il est entouré d'une atmosphère gazeuse, celle-ci retarde la
ɔrisation, mais n'agit pas sur la force élastique finale de la
ɛur émise. Dans un espace limité, la tension de la vapeur
ıée devient donc la même, que cet espace renferme une
ɔsphère gazeuse ou qu'il soit vide de tout gaz étranger.
ɜqu'une vapeur se mélange ainsi à un gaz, la tension du
ange est égale à la somme des tensions qu'auraient le gaz et
apeur si chacun d'eux occupait seul le volume total (loi de
on).

e passage de l'état liquide à l'état de vapeur, absorbe une cer-
e quantité de chaleur qui devient latente : c'est la *chaleur*
nte de vaporisation. La vaporisation est donc une cause
ɔaissement de température (§ 146). Ce fait permet de com-
ndre comment la température reste invariable pendant l'ébul-
ɔn d'un liquide, toute la chaleur cédée par le foyer étant
isée pour effectuer le changement d'état, et le poids de matière
lequel porte ce changement d'état, pouvant seul varier avec
tensité du chauffage.

ious avons cru devoir rappeler ici les lois physiques suivant
quelles s'opère la vaporisation, celle-ci étant l'un des phéno-
ıes que le chimiste utilise le plus souvent et sous les formes
plus variées. Ces lois nous serviront à chaque pas dans l'étude
nous allons faire de l'*ébullition*, de la *distillation*, de l'*éva-
ation* et de la *dessiccation*.

1.

ÉBULLITION

217. Circonstances de l'ébullition. — La vaporisation ét provoquée dans un espace illimité, en présence d'un gaz supp tant une certaine pression, dans l'atmosphère par exemple, corps chauffé émet des vapeurs dont la force élastique va croiss à mesure que la température s'élève; il arrive un moment où, force élastique faisant équilibre à la pression atmosphériq des bulles de vapeurs nombreuses se développent sur la paroi la pl chaude du vase contenant le liquide, traversent ce dernier et v crever à sa surface pour se répandre ensuite dans l'atmosphè C'est là ce qui constitue le phénomène de l'ébullition. Pour u même pression de l'atmosphère superposée, la température à quelle un même corps subit l'ébullition est constante. En outr la température d'ébullition d'un corps, autrement dit son *po d'ébullition*, s'abaisse et s'élève avec la pression de l'atmosph superposée. En principe, l'ébullition d'un même liquide peut do se produire à des températures et sous des pressions extrêmem variées. En fait, les températures d'ébullition des différents cor observées sous une pression constante, étant très différentes en elles, constituent un caractère fort important des composés défin La pression constante que l'on choisit d'ordinaire pour effect les comparaisons, est la pression atmosphérique normale.

Quelques circonstances, il est vrai, peuvent déplacer un peu températures auxquelles les liquides entrent en ébullition. nature du vase employé n'est pas indifférente; l'eau, par exemp bout à 1 degré plus haut dans un vase de verre que dans un v de métal. La forme du contenant a aussi une influence, la pr sion que supportent les bulles de vapeur qui se forment au fo du vase, étant d'autant plus grande que la colonne liquide qui surmonte est plus élevée. Un liquide visqueux empêche la te pérature de devenir homogène dans sa masse et bout irrégulière ment, avec *soubresauts*. Inversement, la présence d'un gaz dissolution dans le liquide, ou le contact de ce gaz avec le liquid chauffé, facilitent beaucoup l'ébullition, sa tension s'ajoutant celle de la vapeur. Dans tous les cas, la pression de l'atmosphè

ême, si les températures indiquées par un thermo-
é dans le liquide varient, l'indication du même instru-
dans la vapeur émise, reste invariable.

ullition des corps mélangés ne peut avoir lieu à une
constante, au moins dans la généralité des cas : on
ffet, que leurs vaporisations ne se faisant pas de la même
mélange s'appauvrisse constamment par rapport à
e volatilise le plus abondamment; la température
tend donc à se rapprocher de celle du moins volatil.
est évident qu'étant donné un mélange dans lequel
vapeur formés pendant le même temps par chacun
ants, correspondent aux proportions dans lesquelles
se trouvent mélangés, son ébullition se maintiendra
érature constante.

INATION DE LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION. — La fixité du
ion d'un corps sous une pression donnée, ainsi que les modifi-
présence des matières étrangères lui fait subir, permettent
e constante physique pour caractériser un principe défini ou
re sa pureté. Ce fait donne un certain intérêt à la détermina-
s températures d'ébullition.

on compare, comme il a été dit, les températures d'ébulli-
pression moyenne de l'atmo-
). Cette pression ne se trou-
jamais réalisée par suite des
l'état amosphérique et aussi
u laboratoire, on se contente
température d'ébullition sous
tuelle, et de noter en même
eur barométrique au moment
e.

recommandations faites dans
physique pour la détermina-
100° d'un thermomètre, sont
licables à la mesure exacte
ullition.

nple des appareils dont on
déterminer le point d'ébul-
ps (fig. 137), consiste en un
re V dans lequel on intro-
e; ce ballon est fermé par un bouchon de liège que tra-
un thermomètre T, dont le réservoir pénètre jusqu'à 2 ou 3 cen-
essus du liquide. Un second trou pratiqué dans le bouchon

FIG. 137. — Détermination de la température d'ébullition.

livre passage à un tube coudé *t*, que l'on met en relation avec un réfrigérant RR′ approprié à la nature du corps, ou même avec un simple tube de verre si la température à mesurer est très élevée : la vapeur formée s'échappera par le tube *t*, se condensera dans le réfrigérant et sera recueillie sous forme liquide. On ajoute avantageusement au liquide un petit fragment de charbon de bois qui, sous l'action de la chaleur, abandonne peu à peu les gaz condensés qu'il renferme et régularise ainsi l'ébullition, ces gaz provoquant la formation des bulles de vapeur. Quelques fragments de platine exercent une action analogue. On chauffe le liquide. Le thermomètre monte rapidement dès que la vapeur entoure son réservoir et, si le liquide est un corps défini, le mercure ne tarde pas à se fixer. Lorsque la colonne thermométrique ne varie plus, on lit l'indication de l'instrument et immédiatement après celle d'un baromètre installé dans le laboratoire.

Le vase V peut d'ailleurs être d'une forme quelconque ; toutefois il est indispensable que cette forme maintienne la vapeur autour de la tige du thermomètre sur une hauteur assez grande.

La détermination des températures d'ébullition sous des pressions inférieures à $0^m,760$, exige des précautions spéciales qui seront indiquées plus loin (§ 243).

Fig. 138. — Appareil à double enveloppe.

220. *Appareils à double enveloppe.* — Des causes d'erreur assez importantes sont, dans un sens, le rayonnement de l'atmosphère qui tend à refroidir le réservoir du thermomètre, et en sens contraire, le rayonnement du foyer qui tend à le surchauffer. On diminue beaucoup leur influence au moyen d'écrans métalliques dont on entoure à peu près complètement le vase V.

L'action de l'air extérieur entraîne aussi le refroidissement de la paroi du vase et une condensation partielle de la vapeur. On l'annule en se servant de vases à double enveloppe, analogues à ceux employés pour la détermination du point 100° du thermomètre (fig. 138).

221. *Correction des indications du thermomètre.* — La température déterminée comme il vient d'être dit, n'est pas la température d'ébullition exacte. Une partie notable de la tige du thermomètre sort, en effet, du ballon et se trouve à une température moins élevée que celle des vapeurs qui baignent le réservoir et le bas de la tige. Si le vase employé est très profond, on peut enfoncer le thermomètre de façon que la colonne mercurielle tout entière baigne dans la vapeur, ce qui supprime cette cause d'erreur. Mais il n'en est pas ainsi d'ordinaire, et le chiffre lu sur la graduation est alors trop faible ; il est nécessaire de le corriger. Pour cela, on commence par déterminer la température moyenne de la portion extérieure de la tige. On a placé à l'au-dessus du bouchon du ballon, une feuille de carton percée d'un tr

traverse la tige du thermomètre; l'écran ainsi installé empêche les mouvements de l'air provenant du foyer, ainsi que la chaleur rayonnante, de se propager jusqu'à la tige. En disposant un second thermomètre parallèlement au premier, de telle manière que son réservoir soit appliqué sur la partie de la tige qui correspond à peu près au milieu de la colonne mercurielle extérieure, on lit la température qu'il indique lorsque les deux instruments sont stationnaires.

Le calcul à faire est le suivant.

Soit T la température indiquée par le thermomètre plongé dans la vapeur, t la température moyenne de la tige extérieure, N le nombre des degrés qui correspondent à la portion extérieure de la tige du premier thermomètre (différence entre T et le chiffre de la première division de la tige extérieure au bouchon), et 0,000154 le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre. Le mercure contenu dans les N degrés, en passant de t à T°, se dilaterait de

$$N\,(T - t)\,0{,}000154.$$

Telle est la valeur de l'erreur commise. La température vraie A sera dès lors égale à T augmenté de cette valeur, soit

$$A = T + N\,(T - t)\,0{,}000154.$$

L'exactitude de cette correction dépend évidemment de celle avec laquelle est appréciée la température moyenne *t*.

Son importance est souvent considérable; elle porte sur plusieurs degrés lorsqu'on opère avec des corps à points d'ébullition élevés. Il n'est donc pas possible de la négliger.

2.

DISTILLATION

222. PRINCIPE DE LA DISTILLATION. — La distillation est l'une des opérations chimiques les plus anciennement pratiquées. Elle était connue dans l'antiquité : Aristote savait déjà que les vapeurs de l'eau de mer fournissent par condensation de l'eau potable. Elle a pour but, en effet, de séparer les parties volatiles d'une substance de ses parties fixes. Ses moyens sont basés, d'une part sur la transformation en vapeur de ces parties volatiles par application de la chaleur, et d'autre part sur la condensation par le froid des vapeurs ainsi formées.

On distingue parfois la *distillation liquide* de la *distillation solide* et de la *distillation gazeuse*, suivant que le corps qui distille présente un des états physiques correspondants. Cette distinc-

tion n'a pas de valeur en principe, mais en pratique elle correspond à l'emploi de procédés un peu différents. La distillation solide est connue d'ordinaire sous le nom de *sublimation*. Quant à la *distillation gazeuse*, elle constitue l'une des manipulations sur les gaz dont il sera question plus loin ; d'ailleurs elle ne rentre pas dans la définition précédente. On a distingué aussi la *distillation humide* de la *distillation sèche ;* mais cette dernière n'est autre chose qu'une décomposition par la chaleur, et s'appuie non pas seulement sur le phénomène physique de la vaporisation, mais surtout sur des phénomènes chimiques. Le plus généralement, le mot distillation non suivi d'épithète, est appliqué exclusivement à la distillation liquide.

La distillation se fait presque toujours à l'ébullition sous la pression atmosphérique. On la pratique cependant aussi sous des pressions inférieures, notamment dans le but de diminuer la température à laquelle on doit porter, pour les distiller, certaines substances altérables par la chaleur ; elle exige alors des conditions spéciales qui seront examinées à part.

La distillation ne s'applique pas seulement à la séparation de deux composés dont l'un est volatil tandis que l'autre est fixe (*distillation simple*). Elle sert encore à la séparation des substances inégalement volatiles ; sa pratique devient alors un peu plus délicate et entraîne un mode opératoire particulier qui la fait appeler *distillation fractionnée*.

Nous nous occuperons successivement de la distillation sous la pression atmosphérique, de la distillation sous pression réduite, de la distillation fractionnée et de la sublimation, qui toutes se rattachent à la distillation proprement dite. Nous ajouterons ensuite quelques lignes sur la distillation sèche.

A. — Distillation sous la pression atmosphérique.

223. Appareils distillatoires. — Tous les appareils distillatoires se composent de deux parties : l'une dans laquelle se fait l'application de la chaleur au corps à distiller et la vaporisation de ce dernier, l'autre où les vapeurs formées se rendent pour subir la réfrigération qui les condense.

Le plus simple des appareils distillatoires usités dans les laboratoires (fig. 139) se compose d'une cornue dans laquelle on a intro-

duit le mélange à distiller et que l'on dispose sur un fourneau. Son col s'engage dans celui d'un ballon dont l'ouverture doit être assez large pour que l'orifice de la cornue arrive jusqu'à la partie sphérique du récipient. Enfin le ballon est plongé dans un vase plein d'eau froide et sa surface émergée est refroidie par un linge mouillé. Le mélange chauffé entre en ébullition et ses vapeurs s'échappant de la cornue, vont se refroidir et se condenser sur les parois maintenues froides du ballon. Ce dernier sert à la fois de réfrigérant et de vase destiné à recueillir le produit distillé.

Au commencement, le ballon vide pèse moins que le volume d'eau qu'il déplace et tend à surnager. On le maintient souvent dans l'eau en faisant reposer à la fois sur le sommet de sa partie

Fig. 139. — Appareil distillatoire (cornue et ballon).

sphérique et sur les bords du vase contenant l'eau froide, un corps lourd, une brique par exemple. La faible stabilité de cette disposition fort usitée, la rend peu recommandable. Il est préférable de faire usage d'un anneau de plomb (§ 186) suffisamment lourd, dans lequel on introduit le col du ballon et qui s'appuie sur la panse de celui-ci. En disposant un anneau semblable sous le ballon, on empêche ce dernier de se déplacer latéralement et même de se briser. On renouvelle l'eau du vase extérieur de façon à la maintenir froide.

224. Un dispositif aussi simple ne convient pas pour des matières à point d'ébullition peu élevé, une forte proportion des vapeurs échappant à la condensation et sortant par le col du ballon

que maintiennent chaud les vapeurs qui arrivent de la cornue. Le suivant, à peine plus compliqué, est beaucoup moins imparfait.

La partie étroite de la cornue est engagée dans le col d'un ballon tubulé à long col (fig. 140) et s'y trouve maintenue au moyen d'un bouchon percé d'un trou qu'elle traverse. Ce bouchon annulaire ferme exactement l'espace compris entre le col de la cornue et celui du ballon. D'autre part, dans la tubulure du ballon on fixe, au moyen d'un bouchon percé et disposé comme le précédent, un tube de verre long et étroit. La cornue étant garnie de la substance à distiller et placée sur un foyer recouvert d'une toile métallique, le ballon est maintenu comme il a été dit plus

FIG. 140. — Appareil distillatoire (cornue et ballon tubulé).

haut, plongé dans de l'eau froide. Les vapeurs formées se refroidissent déjà en traversant le col allongé du ballon, et se condensent complètement dans la partie immergée, si toutefois l'ébullition n'est pas trop rapide. Dans ce dernier cas, le tube étroit qui présente le seul orifice ouvert, s'échauffe et indique à l'opérateur que le feu doit être modéré.

L'inconvénient de tout appareil de ce genre est que les vapeurs qui arrivent dans le ballon ne sont pas forcément dirigées sur la paroi froide et peuvent se rendre directement au tube de dégagement; autrement dit la réfrigération n'est pas méthodique. De plus, la surface réfrigérante va en diminuant à mesure que le ballon s'emplit. Enfin, si le ballon se brise, tout le produit distillé vient au contact de l'eau. Malgré ces désavantages, la rapidité

ec laquelle on dispose ces appareils les fait employer fré-emment.

225. L'usage des *réfrigérants* (§ 134 et § 135) permet une con-nsation plus exacte et plus méthodique des vapeurs. On les spose de la manière suivante.

Au moyen d'un tube de caoutchouc de 3 à 4 centimètres de lon-neur, dans lequel on introduit par un bout le col de la cornue C g. 141), et par l'autre le tube du réfrigérant, on met en relation s deux parties de l'appareil. Le réfrigérant étant maintenu in-iné au moyen d'un support à pince, un courant d'eau le traver-

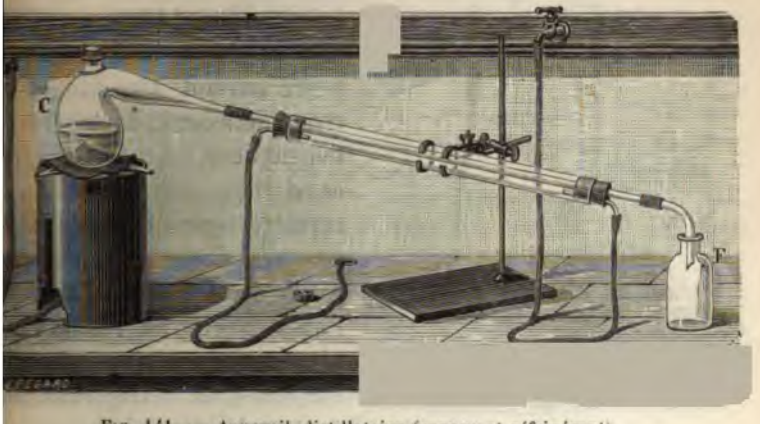


FIG. 141. — Appareil distillatoire (cornue et réfrigérant).

nt de bas en haut et un tube coudé étant adapté à son extré-ité inférieure, on engage le bout libre de ce dernier tube ns le flacon destiné à recueillir le produit; on peut encore roduire directement le tube central du réfrigérant dans le con F maintenu incliné. Pour faciliter cet arrangement, on ape le col de la cornue en un point où il possède le même dia-ètre extérieur que le tube du réfrigérant et on le borde à la mpe (§ 165). On peut encore, si la différence entre les diamètres considérable, étirer légèrement à la lampe (§ 170) celui des ux tubes qui est le plus gros et le couper au point convenable ur obtenir l'égalité des diamètres. On peut enfin souder à xtrémité du réfrigérant un tube cylindrique large de 2 à 3 cen-nètres et long de 6 à 7, dans lequel on engage le col de la cor-

nue, lequel porte un bouchon que l'on a percé d'un trou suivant son axe; le tout est disposé de façon à former un joint étanche.

Lorsque la substance distillée attaque le liège et le caoutchouc, on étire le col de la cornue assez longuement pour que le tube qui le termine pénètre profondément dans le réfrigérant : le caoutchouc avec lequel on réunit les deux parties de l'appareil se trouve ainsi à peu près hors de la portée des vapeurs.

226. Il est bien évident que la cornue peut être remplacée, et avantageusement dans beaucoup de circonstances, par tout autre vase à étroite ouverture et allant au feu, par un *ballon* notamment. Dans ce dernier cas, on ferme le ballon (fig. 142) par un bouchon de liège ou de caoutchouc, percé suivant son axe, d'un trou dans lequel pénètre à frottement doux un tube de verre; ce dernier est recourbé de manière que l'angle formé par ses deux branches, corresponde à l'inclinaison que l'on donnera au réfrigérant. L'extrémité extérieure du tube est reliée au réfrigérant suivant un des dispositifs indiqués plus haut pour le col de la cornue; quant à l'extrémité intérieure, il est bon, surtout si le tube est étroit, de la couper en biseau afin de faciliter l'écoulement goutte à goutte du liquide condensé qui s'y accumule et qui, sans cette précaution, pourrait être entraîné par la vapeur vers le réfrigérant.

FIG. 142. — Appareil distillatoire (ballon et réfrigérant).

D'ailleurs, dans le cas d'un liquide attaquant les joints de caoutchouc, le tube recourbé qui vient s'engager dans le col du ballon, peut être celui du réfrigérant lui-même.

227. Pendant la distillation, il arrive souvent que le dégagement brusque de bulles volumineuses de vapeur, projette vers le haut de l'appareil des gouttes du liquide en ébullition; de plus les mêmes bulles produisent en crevant une pulvérisation de

liquide. L'arrivée, sous forme de gouttelettes ou de poussière, du corps à distiller vers la partie la plus élevée de l'appareil, et notamment au point où les produits condensés commencent à s'écouler vers le réfrigérant, rend imparfaite la séparation qui est le but de l'opération. Pour diminuer l'importance de ces accidents, on donne un grand développement à l'appareil entre le liquide et le haut du réfrigérant. On assure ainsi le retour dans le vase distillatoire de la plus grande partie des matières que la vapeur avait soulevées. On se sert même quelquefois dans ce but de ballons à long col. Si l'on emploie une cornue, on doit incliner son col de telle manière que le liquide qui s'y condense s'écoule en arrière vers la panse; dans ce cas, il est nécessaire de recourber un peu le col de la cornue, ou d'interposer entre elle et le réfrigérant, un tube formant un angle plus ou moins prononcé.

228. Lorsque le corps distillé bout à une haute température, il faut donner une grande longueur au tube qui sépare l'appareil vaporiseur du réfrigérant. La condensation s'effectue alors pour la plus grande partie dans ce tube que refroidit l'air ambiant. On évite ainsi les ruptures de verre qui se produisent parfois dans le réfrigérant, lorsque la paroi du tube central est exposée sur ses deux faces à des températures par trop différentes.

Au delà de 200°, l'emploi du réfrigérant doit même être évité à cause de la fréquence de l'accident en question. Il suffit alors de remplacer cet instrument par un tube nu, de 1m à 1m,20 de longueur, pour que la réfrigération par l'air ambiant condense les vapeurs, alors même que celles-ci proviennent d'une ébullition rapide. La condensation sera d'autant plus active que le tube sera lui-même d'un plus grand diamètre et d'une plus faible épaisseur.

229. Les distillations de quantités considérables de matière se pratiquent mieux dans des appareils métalliques (fig. 143). Le ballon ou la cornue deviennent un *alambic* avec sa *cucurbite* A, dans laquelle on place le liquide à distiller, et son *chapiteau* C, qui récolte les vapeurs, puis les dirige par un col de cygne vers le réfrigérant S. Ce dernier est alors un *serpentin* (§ 137).

L'alambic permet également de distiller *au bain-marie*. Pour cela, on introduit dans la cucurbite garnie d'eau, un vase cylindrique B', muni de deux bourrelets qui s'adaptent exactement à l'orifice de la chaudière et à celui du chapiteau. Ce vase, qui est représenté en B dans sa position régulière, est appelé *bain-marie* bien qu'en réalité le rôle de l'appareil de chauffage auquel on donne ordinairement ce nom, soit ici remplacé par la cucurbite.

Les diverses parties métalliques de l'appareil s'adaptent exactement les unes aux autres, cependant il est nécessaire de rendre les joints étanches. On y parvient en fixant sur eux avec de la colle de pâte, des bandes de papier qui les entourent complètement et que l'on superpose au nombre de trois ou

quatre. Une bande de tissu de coton collée de même, donne au joint plus de solidité.

230. Distillation des liquides très volatils. — En opérant comme il a été dit jusqu'ici, on condense seulement les liquides dont le point d'ébullition est supérieur à la température de l'eau dont on dispose. Pour les *liquides très volatils*, il est nécessaire de remplacer les réfrigérants cités plus haut par des

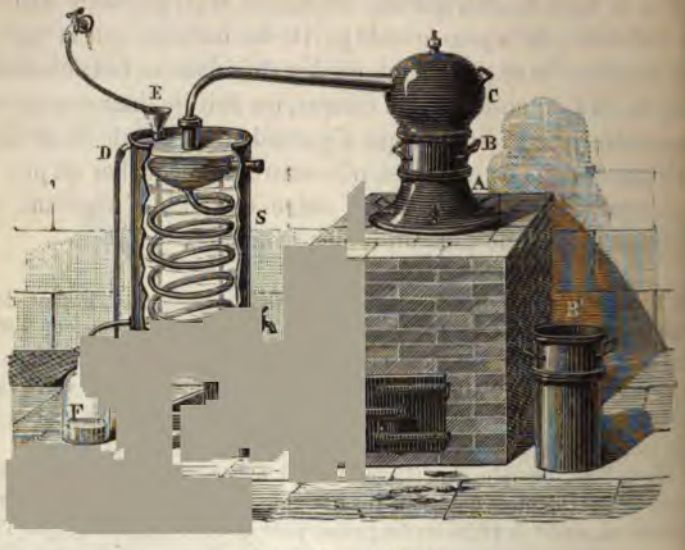


Fig. 143. — Alambic.

appareils analogues permettant l'emploi de la glace (§ 141), celui des mélanges réfrigérants (§ 142 à § 145) ou même la réfrigération par les liquides très volatils (§ 146 à § 150).

B. — Distillation fractionnée.

231. Principes de la distillation fractionnée. — Les particularités que présente l'ébullition des liquides volatils mélangés, peuvent être utilisées pour effectuer leur séparation.

Lorsqu'on fait bouillir un mélange de deux corps, ce qui est le cas le plus simple, si ces corps ont des points d'ébullition différents, on constate que la température, comprise à l'origine entre les points d'ébullition des composants, s'élève peu à peu et atteint vers la fin le point d'ébullition du moins volatil (§ 218). Si l'on recueille séparément les liquides qui se condensent e des intervalles de température régulièrement espacés, on tro

leurs quantités sont inégales et que les premières recueillies t plus riches en la substance la plus volatile, tandis que les nières contiennent une quantité de l'autre substance, supé- ure à la proportion de celle-ci dans le mélange primitif. Les positions des produits *fractionnés*, ainsi que leurs poids, endent de divers facteurs : les tensions des vapeurs de chaque posant dans les limites de température où le produit a été ueilli, les densités de ces vapeurs, la composition du mélange ial, la solubilité des composants l'un dans l'autre, certaines ons réciproques qu'ils exercent, etc.

Toutefois les tensions et les densités de vapeur impriment à semble des phénomènes son sens général.

En négligeant pour un instant les autres facteurs, la théorie rnit les indications suivantes. Si l'on fait bouillir un mélange deux liquides, ils se vaporisent tous deux simultanément, sui- t des poids déterminés : pour chacun d'eux, le poids qui distille dant un temps donné, est proportionnel à la fois à la tension et densité de sa vapeur dans les circonstances de l'opération; le port entre les poids des deux corps distillant simultanément, donc à chaque instant identique au rapport entre les produits tensions par les densités. En fait, dans le plus grand nombre cas, les résultats pratiques diffèrent peu de ceux auxquels duit la théorie précédente.

32. Les mêmes considérations permettent de reconnaître que cette méthode ise des séparations imparfaites et que, dans certaines circonstances, elle nit des mélanges inséparables, de composition constante pendant toute urée de la distillation. C'est là un fait fort important dans la pratique.

oit, par exemple, le sulfure de carbone et l'alcool mélangés. D'après nault, la tension de vapeur du premier étant $0^m,618$ vers 40°, et celle econd $0^m,134$, la somme de ces tensions est $0^m,752 = 0,618 + 0,134$; il en lte que les vapeurs du mélange faisant vers 40° équilibre à la pression osphérique, cette température sera celle de l'ébullition. Les poids des deux ides P et P′ qui se vaporiseront, seront entre eux comme les produits de ces ions par les densités des vapeurs, 2,65 et 1,60 :

$$\frac{P}{P'} = \frac{0,618 \times 2,65}{0,134 \times 1,60} = \frac{7,6}{1}.$$

Autrement dit, il distillera 7,6 fois plus de sulfure de carbone que d'alcool, en traduisant en centièmes, 88,5 parties de sulfure de carbone contre 11,5 rties d'alcool.

Lors donc que le mélange commencera à bouillir, il passera du sulfure de carbone entraînant 11,5 pour 100 d'alcool. On conçoit dès lors que, si les proportions du mélange sont précisément les mêmes, il ne pourra pas y avoir de modification dans la composition du produit distillé. Si, au contraire, la proportion d'alcool est inférieure à 11,5 pour 100, tout l'alcool sera entraîné dans les premiers produits qui offriront la composition précédente, et bientôt il ne restera plus que du sulfure de carbone pur. Si enfin la teneur du mélange en alcool s'élève à plus de 11,5 pour 100, tout le sulfure distillera d'abord mélangé avec 11,5 d'alcool.

L'expérience confirme ces conclusions. Un mélange de 91 parties de sulfure de carbone et de 9 parties d'alcool, bout tout entier entre 43° et 44° et donne pendant toute la durée de la distillation des produits de composition invariable.

On voit immédiatement par cet exemple que le liquide bouillant le plus bas ne passe pas forcément et complètement dans les premières portions distillées; la seule considération des densités et des tensions de vapeur, conduit à reconnaître l'influence des quantités respectives des composants (M. Berthelot).

La somme des tensions de vapeur étant égale à la pression de l'atmosphère au moment de l'ébullition, il arrive que le mélange peut bouillir à une température inférieure au point d'ébullition du plus volatil des composants. C'est ainsi qu'un mélange d'eau (100°) et d'alcool amylique (130°) bout à 96°, c'est-à-dire au-dessous des deux points d'ébullition.

Ajoutons que, dans beaucoup de cas, la tension de deux liquides mélangés est notablement différente de la somme des tensions de chacun d'eux isolés; mais ce fait étant particulier à la nature des liquides et aux actions réciproques qu'ils exercent, ne saurait prêter à une généralisation. Ses effets n'en viennent pas moins modifier les résultats dans une certaine mesure. Il est bien évident d'ailleurs que les considérations physiques précédentes ne sauraient s'appliquer aux mélanges des corps susceptibles de former entre eux des combinaisons chimiques.

233. Une conséquence d'un autre ordre doit encore être signalée. La pression sous laquelle est effectuée la distillation, a une influence considérable sur les résultats. Elle modifie les points d'ébullition des mélanges et par suite les tensions de chaque vapeur qui correspondent. Or, pour les divers liquides, ces tensions ne varient pas suivant les mêmes lois, avec la température. Il en résulte que les compositions des produits distillés successivement à une température constante, mais sous des pressions différentes, ne sont pas les mêmes. Une autre conséquence est que tel mélange inséparable par distillation sous une pression déterminée, peut devenir séparable lorsqu'on le distille sous une pression plus forte ou plus faible que la première.

234. Une dernière conclusion reste enfin à énoncer; elle justifie le mode d'application de la distillation fractionnée généralement suivi. La composition du mélange vaporisé ayant sur les résultats l'influence indiquée plus haut, il y a grand avant

péter les distillations ou plus exactement, à soumettre séparément chacun des produits d'un premier fractionnement, à une istillation fractionnée nouvelle, puis à agir de même sur ceux u second, et ainsi de suite. Si par exemple, on distille un mélange le sulfure de carbone et d'alcool, pauvre en alcool, on vient de oir que ce dernier liquide passe tout entier dans les premières ortions distillées. Celles-ci étant recueillies à part et soumises à un nouveau fractionnement par distillation, comme elles e trouvent enrichies en alcool, celui-ci passe au contraire plus bondamment à la fin de l'opération, avec les portions du produit ui distillent à la température la plus voisine de son point d'ébullion. Cet exemple montre combien il est utile de maintenir séparées les portions du produit qui bouillent aux mêmes températures, lorsqu'elles proviennent de fractionnements différents; il onne, il est vrai, une idée exagérée de l'efficacité de la méthode es distillations fractionnées, mais il indique nettement la marche suivre dans son application.

235. Appareils. — Les appareils distillatoires ordinaires, auxquels on ajoute un thermomètre indiquant la température de la apeur émise, peuvent servir pour la distillation fractionnée. Les lispositions particulières ont surtout pour but d'empêcher les entraînements du liquide et la surchauffe de la vapeur, ainsi que de endre plus facile le remplacement des récipients destinés à recevoir les différentes fractions du produit.

Comme vase distillatoire, on peut se servir d'une cornue tubulée, dans la tubulure de laquelle on fixe le thermomètre au moyen d'un bouchon percé d'un trou. Toutefois les cornues présentent à cause de leur forme, l'inconvénient de rendre petite la longueur de la colonne thermométrique plongée dans la vapeur.

Un ballon dont le col s'allonge verticalement, ne présente pas cet inconvénient ; on le ferme par un bouchon percé de deux ouvertures : l'une livre passage au thermomètre et l'autre à un tube recourbé que l'on a relié au réfrigérant par l'un des arrangements signalés pour la distillation ordinaire (§ 226). On simplifie arrangement de l'appareil en lui donnant la forme représentée ans la figure 144 : on soude sur le col du ballon V, latéralement vers le haut, un tube incliné *t* qui servira au dégagement des peurs ; il suffit ensuite de relier ce tube au réfrigérant RR'.

Dans ce cas, le bouchon qui ferme le col ne porte qu'une ou
ture destinée au thermomètre T. Celui-ci est enfoncé dans
pareil de façon à tenir son réservoir quelque peu éloigné du
lange en ébullition. Lorsqu'on opère sur de très petites qu
tés, à la place du ballon on emploie un simple tube à essais
ché par un bout, vers le haut duquel on soude comme au ba
un tube à dégagement latéral.

On fixe le réfrigérant de Liebig à l'aide d'un support, à
certaine hauteur au-dessus de la table (fig. 144), de telle man
que la partie inférieure du tube puisse être engagée dans le go

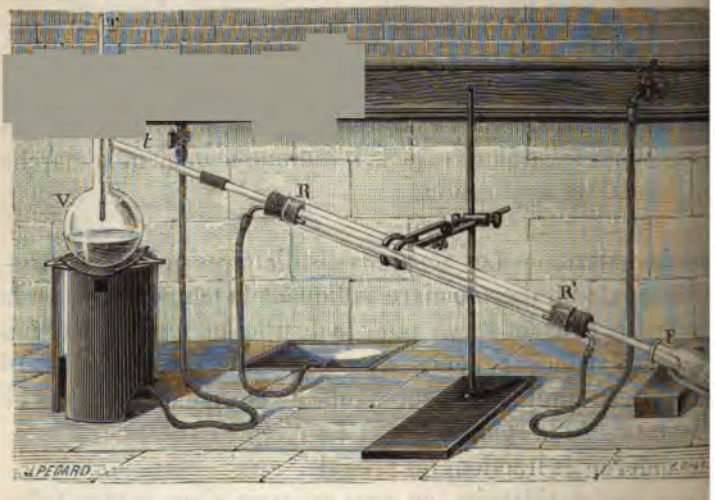


FIG. 144. — Distillation fractionnée.

du flacon F destiné à recevoir le produit. Sans interromp
distillation, lorsque le thermomètre a atteint une tempér
donnée, on sépare le produit distillé de celui qui distille
substituant un autre flacon au premier.

Comme réfrigérant, on se sert encore quelquefois d'un b
tubulé, mais ce récipient est incommode. Il impose le démo
de l'appareil et par conséquent, l'arrêt de la distillation à ch
fractionnement du produit.

236. Pour éviter l'entraînement des gouttelettes liquides et aussi la
chauffe de la vapeur, on ajoute souvent sur le col du ballon un appendi
lui forme une sorte de prolongement. Tantôt c'est un tube large, ouver

bouts, s'engageant par le bas dans le col du ballon où il est fixé au moyen bouchon percé ou d'un anneau de caoutchouc, et portant en haut un bouchon que traverse le thermomètre; on a soudé vers sa partie supé- e le tube latéral que portait le ballon lui-même dans l'arrangement pré- nt (M. Linnemann). Tantôt tout cet ensemble est remplacé, avec avantage le rapport de la simplicité, par un ballon à long col, disposé comme il dit plus haut pour le ballon ordinaire. Tantôt encore l'appendice cylin- ie devient un tube sur lequel on a soufflé une ou plusieurs boules 145), dans lesquelles pénètre le thermomètre (M. Würtz). Dans tous ces reils refroidis par l'air ambiant, une certaine proportion vapeur se condense, et le liquide condensé ramène vers se distillatoire les produits entraînés; cette condensa- porte d'ailleurs de préférence sur les parties de la va- les moins volatiles.

Fig. 145.
Tube à boules de M. Würtz.

37. Marche de l'opération. — Quel que soit pareil employé, la marche à suivre est la sui- te. Dans une première distillation, on sépare les tions de liquide qui passent dans des espaces empérature réguliers, de 5 degrés en 5 degrés exemple. Dans une seconde opération, on distille rément chacune des fractions ainsi obtenues. git de même une troisième fois, et on continue i jusqu'à ce que les produits définis, se sépa- de plus en plus, s'accumulent dans le voisi- e de leurs points d'ébullition respectifs. On ne réunit les anges qui bouillent entre les mêmes limites de températures, l que soit le fractionnement dont ils proviennent, que lors- leurs températures d'ébullition varient peu par une nouvelle illation.

ette opération laborieuse peut être abrégée beaucoup lors- on connaît les températures d'ébullition des corps à séparer. pratique alors les *coupures*, non plus d'une manière arbitraire me il vient d'être dit, mais en tenant compte de ces tempé- ures, et en isolant les portions qui passent à quelques degrés dessus et au-dessous d'elles.

Les lenteurs de la distillation fractionnée peuvent être beau- p diminuées. Dans l'industrie on y parvient au moyen d'appa- s qui font subir aux vapeurs des traitements destinés à les con- ser partiellement, ou qui exécutent simultanément un très nd nombre de distillations. On utilise des principes ana-

logues dans certains appareils de laboratoire que nous devons signaler.

238. Appareil a rétrogradation. — Tel est celui dans lequel on pratique la *rétrogradation* (M. Coupier, MM. I. Pierre et Puchot), modification aussi simple qu'efficace de la distillation fractionnée. Voici en quoi consiste essentiellement cette opération :

On fait bouillir en A (fig. 146) dans un alambic disposé sur un fourneau F, un mélange de deux liquides diversement vola-

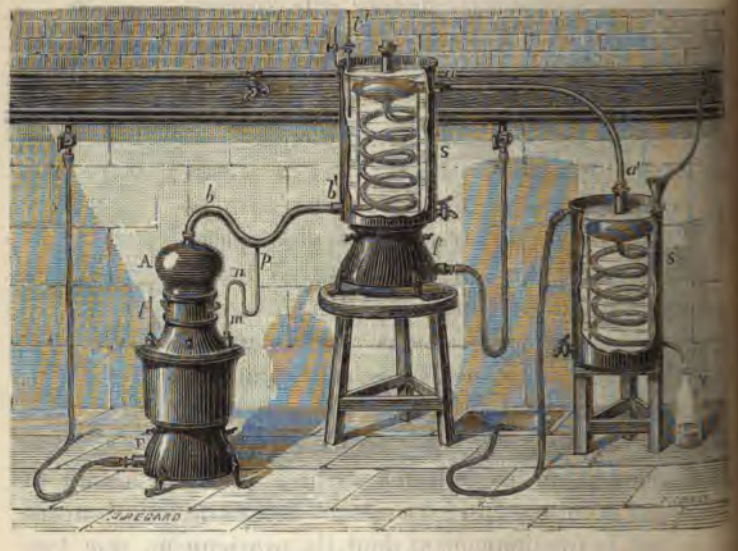


Fig. 146. — Appareil à rétrogradation.

tils, et on dirige de bas en haut les vapeurs qui en proviennent, dans un serpentin S, maintenu par un foyer f à une température déterminée, donnée par un thermomètre t', et plus basse que celle de l'ébullition du mélange; la vapeur du liquide le moins volatil se liquéfie partiellement, tandis que celle du plus volatil subsiste et parcourt dans toute sa longueur le serpentin chauffé, sans subir de condensation notable, pourvu toutefois que l'écart des températures ne soit pas trop fort. Le liquide condensé en S, *rétrograde* vers le vase distillatoire A, tandis que les vapeurs qui ont échappé à la condensation, se rendent en $a\,a'$, dans un serpentin refroidi S', où elles se liquéfient. Pour assurer la rétrogradation du liquide condensé dans le pre

lernier se termine inférieurement par un tube en *bb'*; le liquide condensé gagne en *p* le bas de la e déverse dans l'alambic A par un second tube ur lui-même et formant fermeture hydraulique. on permet aux mouvements la vapeur et du liquide de

:MATEURS. — Parmi ces ap- ussi *appareils à colonne* ou *'ateaux*, celui de MM. Le Bel est le plus répandu dans les l constitue un perfectionne- de M. Linnemann, lequel est t analogue en principe aux *tillatoires à colonne*, dont t un usage journalier. ument 8) con- érie de et C, r un IN, de de dia- n; un *e* ou *e'* au-des- hacune e toile che, fa- sule ou obstrue

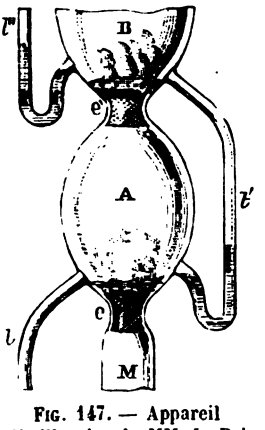


Fig. 147. — Appareil distillatoire de MM. Le Bel et Henninger (détail).

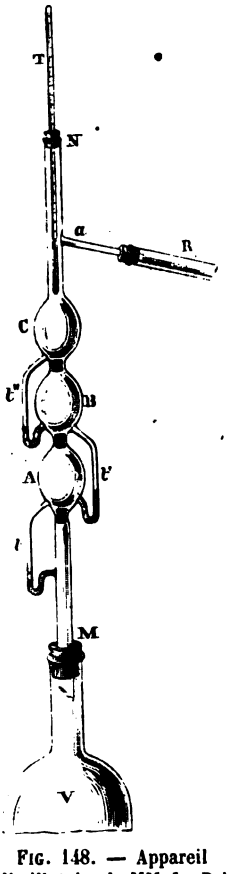


Fig. 148. — Appareil distillatoire de MM. Le Bel et Henninger.

cet étranglement. Au-dessus des boules un tube cliné *a*, sert à mettre l'appareil en communica- réfrigérant R. Un bouchon percé, ajusté en M, fixe u col du ballon servant de vase distillatoire. Un hon percé maintient en N un thermomètre T, dont le t placé à la sortie de la boule supérieure. Le liquide étant porté à l'ébullition, sa vapeur s'élève dans les

boules, s'y condense partiellement et s'accumule au-dessus des étranglements où les toiles de platine l'arrêtent par capillarité; les vapeurs qui se dégagent sont dès lors forcées à chaque étranglement, de barbotter dans le liquide accumulé, et elles cèdent à ce dernier leurs parties les moins volatiles; elles arrivent donc en *a*, après avoir subi trois purifications de ce genre. Ainsi disposé, un appareil peut fonctionner, mais avec lenteur, et si le courant de vapeur est un peu rapide, il s'oppose à la rétrogradation du liquide. Pour empêcher cet accident, on relie chacune des boules à celle qui est au-dessous ou au tube MN lui-même, par un petit tube recourbé, tel que *t*, *t'* et *t''*, dont l'orifice supérieur s'ouvre au niveau que le liquide ne doit pas dépasser dans la boule, et qui, par le bas, est recourbé en siphon renversé formant fermeture hydraulique pour les vapeurs. Le nombre des boules à employer dépend de la qualité du corps à distiller et de la séparation plus ou moins parfaite que l'on veut atteindre. Dans les opérations délicates, on superpose plusieurs tubes semblables à MN; à cet effet, celui qui est placé en bas est rodé intérieurement en N, et le suivant, rodé extérieurement en M, s'applique exactement dans le premier comme un bouchon de verre usé à l'émeri s'adapte au goulot du flacon qu'il ferme. On réunit ainsi le nombre d'appareils voulu, en consolidant l'ensemble par des supports. Plus les liquides sont volatils et la température ambiante élevée, plus ce nombre doit être grand. Le tube à trois boules décrit ci-dessus convient aux usages ordinaires.

C. — Distillation sous pression réduite.

240. La diminution de la pression que supporte un liquide ayant pour effet d'abaisser la température à laquelle il entre en ébullition, on met ce fait à profit pour distiller les corps qui s'altèrent à leur température d'ébullition sous la pression de l'atmosphère. On opère alors la distillation dans des appareils où on réduit la pression au moyen d'une machine pneumatique ou de tout autre instrument analogue comme effet (voy. *Opérations dans l'air raréfié*). Bien que la pression ne soit jamais nulle dans les vases distillatoires, la distillation sous pression réduite est souvent appelée *distillation dans le vide*. L'abaissement apporté dans les points d'ébullition par la suppression de la pression atmosphérique, atteint fréquemment 100 degrés.

La distillation sous pression réduite est encore nécessaire pour pr la séparation de certains mélanges inséparables par distillation sous la sion ordinaire (§ 233).

41. Distillation dans le vide. — Les appareils distillatoires ordinaires, vu qu'ils résistent à la pression atmosphérique après avoir été vidés , peuvent servir à la distillation dans le vide. La condition précédente est dif- ment remplie par les cornues, que leur forme irrégulière rend peu solides. ut mieux se servir de ballons choisis avec soin: on préférera ceux dont erre est régulier, relativement épais, et bien exempt de rayures; ils ne ront jamais être volumineux, les plus petits présentant, à épaisseur égale, résistance beaucoup supérieure : dans tous les cas on les éprouvera avant en servir, en fixant à leur col un bouchon traversé par un tube mis en tion avec un appareil faisant le vide, et en les enveloppant d'un torchon r se garantir des projections du verre en cas de rupture. Le réfrigérant muni d'un tube large et par conséquent à grande surface réfrigérante, ondensation de la vapeur très dilatée se faisant moins bien qu'à la pres- ordinaire. On dispose d'ailleurs l'appareil de la manière suivante :

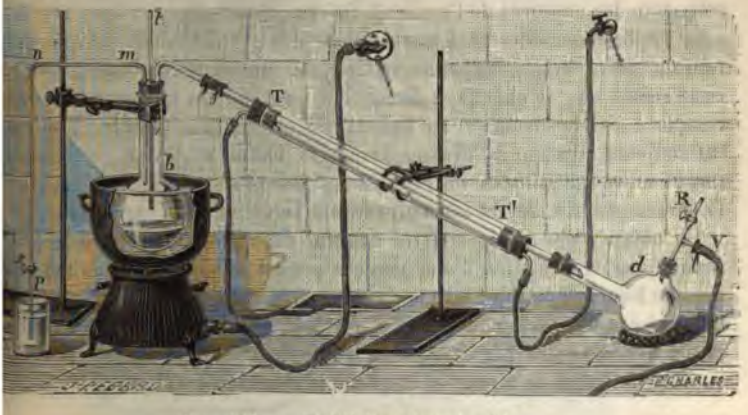


Fig. 149. — Distillation dans le vide.

e ballon *b* installé sur un fourneau, ou mieux dans un bain, est muni d'un chon que traverse un tube coudé ; celui-ci est relié au réfrigérant TT' . 149) par un tube de caoutchouc épais, dans lequel les deux tubes de re sont affrontés et qui est fixé solidement sur chacun d'eux au moyen d'un en cordonnet de soie ou en fil métallique. Le bouchon du ballon est tra- sé également par un thermomètre *t*, et ferme *très exactement*. Le réfrigé- nt qui, ainsi qu'on l'a vu, doit présenter une grande surface d'action et être gement alimenté d'eau froide, est relié par sa partie inférieure à un ballon ulé *d*, dans le col duquel il s'engage, le joint étant fait soigneusement avec bouchon percé ou avec un anneau de caoutchouc. La tubulure du ballon fermée par un bouchon que traverse un tube à trois branches en forme T : l'une des branches extérieures porte un robinet de verre R s'ouvrant ctement dans l'atmosphère ; la seconde branche extérieure est reliée par tube de caoutchouc épais V, à la machine pneumatique ou mieux à la mpe dont on se sert pour aspirer l'air, l'action de ces instruments étant

réglée par un robinet. Dans ces conditions, le liquide à distiller étant placé dans le ballon, on ferme le robinet de communication extérieure R et on fait le vide jusqu'à une pression mesurée par le manomètre de l'appareil aspirateur, puis on chauffe. Le produit qui distille s'accumule dans le ballon tubulé. Pour vider ce dernier et, en général, pour interrompre l'opération, on ferme le robinet de l'aspiration, et en ouvrant doucement le robinet R, on laisse rentrer l'air dans l'appareil, en ayant soin, si cela est utile, de dessécher préalablement cet air par un passage à travers un tube contenant du chlorure de calcium sec.

Le récipient en forme de ballon tubulé peut être remplacé avantageusement par un flacon de verre épais, fermé par un bouchon à trois ouvertures. L'une de ces dernières livre passage au tube du réfrigérant que l'on a recourbé à son extrémité ; les deux autres reçoivent des robinets de verre qui s'ouvrent le premier, dans l'atmosphère, et le second, dans le tube d'aspiration.

Le chauffage exige une certaine attention ; il est, en effet, la cause la plus fréquente des ruptures de l'appareil. Or ces ruptures ne sont pas sans danger pour l'opérateur : elles réalisent sur une plus grande échelle et avec projection du verre brisé, l'expérience bien connue du crève-vessie. C'est pour cette raison que le chauffage direct doit être, autant que possible, évité ou remplacé par le chauffage au bain-marie ou au bain d'huile. D'ailleurs, il est toujours prudent de dresser devant le ballon et devant le récipient, de larges toiles métalliques qui, sans empêcher la surveillance de l'appareil en fonctionnement, arrêtent les morceaux de verre en cas d'explosion.

Un obstacle que l'on rencontre souvent dans la distillation sous pression réduite, est la formation d'une mousse persistante qui entraîne mécaniquement le liquide à distiller jusque dans le réfrigérant. Il est possible d'ordinaire de trouver un liquide non volatil et insoluble dans le produit, un corps gras ou un hydrocarbure par exemple, qui introduit dans le ballon, provoque la rupture de bulles de vapeur et empêche la mousse de s'élever.

242. Le même appareil peut servir à déterminer les températures d'ébullition des liquides sous les pressions inférieures à $0^m,760$. On prend alors les précautions recommandées plus haut (§ 219) pour éviter ce qui peut fausser les indications du thermomètre et, immédiatement après la température, on lit la pression intérieure donnée par le manomètre de la trompe.

243. L'obligation de n'opérer que dans des vases de verre de petites dimensions, force à recharger très fréquemment l'appareil. On peut souvent le faire sans interrompre la distillation et sans laisser rentrer l'air. Il suffit pour cela de faire passer par une troisième ouverture pratiquée au bouchon du ballon (fig. 149), un tube recourbé en siphon *mnp*, et terminé soit par un robinet de verre *r*, soit par un tube de caoutchouc épais que ferme une forte pince de Mohr (fig. 19, p. 34). En plongeant la branche extérieure du siphon dans un vase *v* contenant le liquide à distiller, il suffit d'ouvrir le robinet avec précaution, pour que la pression atmosphérique pousse ce liquide au ballon. On doit veiller cependant à ce que le liquide froid s'écoule directement dans le résidu que contient le ballon et non sur les parois de celui-ci, qui

il pourrait provoquer la rupture. En outre, il est bon d'éviter l'introduction de peu de liquide nouveau dans un produit déjà concentré, abondant et chaud, ce qui détermine parfois une ébullition trop énergique.

244. DISTILLATION FRACTIONNÉE DANS LE VIDE. — La même disposition peut à la rigueur convenir pour la distillation fractionnée sous pression réduite. Mais l'obligation où l'on est d'interrompre l'opération et de démonter l'appareil à chaque fractionnement, rend très pénible le traitement d'une quantité même assez faible de produit.

Il vaut mieux modifier la forme du récipient et constituer celui-ci par un ballon à deux tubulures *d* (fig. 150) : le réfrigérant T aboutit dans le col *c* ;

FIG. 150. — Distillation fractionnée dans le vide.

le tube en forme de T qui porte à la fois le robinet R servant à la rentrée de l'air et le conduit de la trompe V, est fixé dans la tubulure supérieure *a*, tandis que la tubulure inférieure *b*, qui est étirée, se termine par un robinet de verre *r*. A chaque séparation, on laisse rentrer l'air en *d*, et par le robinet *r* de la seconde tubulure, on fait écouler dans un flacon le liquide condensé. Après fermeture des robinets R et *r*, on fait le vide de nouveau et on continue la distillation. On évite ainsi de démonter les joints à chaque fractionnement. On n'évite pas, il est vrai, l'interruption de la distillation.

On y parvient, au contraire, en reliant comme l'indique la figure, le robinet d'écoulement *r* au flacon F par un bouchon portant en même temps un tube à trois branches avec robinet R', semblable à celui du récipient. A l'aide d'une seconde trompe reliée à ce tube en V', on fait le vide dans le flacon où il devient alors possible de laisser écouler le liquide distillé ; on rend plus facile la vidange du récipient en fermant pour un instant la pre-

mière trompe V, pendant que la seconde V′ maintient le vide dans le système. Fermant enfin le robinet d'écoulement *r*, on rétablit les choses en l'état, et on fait rentrer en R′ l'air dans le flacon que l'on remplace par un autre destiné à recevoir la fraction suivante. Afin de rendre cette substitution facile, le bouchon de F a été pris long et conique, de manière à s'adapter à toute la série des flacons à employer.

Quelquefois on termine le récipient par un robinet à trois voies qui dirige le liquide alternativement dans deux récipients tubulés, en relation chacun avec une trompe. Cet arrangement rend nécessaire le démontage alternatif des récipients, ce qui n'est pas sans inconvénient, étant donné que les joints constamment refaits doivent tenir le vide.

245. Distillation dans le vide avec rentrée de gaz. — La distillation dans le vide se fait le plus souvent avec soubresauts. Dans le but de supprimer ces phénomènes dangereux pour l'appareil, on se contente souvent d'introduire dans le liquide certains corps poreux tels que du platine métallique ou des fragments de charbon. Plus efficacement, on utilise un fait dont l'influence sur l'ébullition est bien connue : on dirige dans le liquide des bulles d'air excessivement petites qui suffisent à provoquer le dégagement régulier des vapeurs. Dans ce but, on étire à la lampe un tube de verre, de façon à le terminer par une ouverture capillaire excessivement fine, tellement fine qu'en soufflant fortement par l'orifice sur une flamme de gaz, celle-ci ne révèle l'existence d'un courant d'air que par une déformation superficielle, très étroite et à peine sensible ; on adapte ce tube au bouchon du ballon, à côté du thermomètre, en faisant plonger sa pointe au fond du liquide. La rentrée d'air doit être assez faible pour qu'elle n'empêche pas la trompe de maintenir une raréfaction suffisante.

246. L'emploi de ce tour de main conduit en même temps à un résultat d'un autre genre, plus intéressant encore que le précédent. Sous les faibles pressions qui existent dans l'appareil, les mouvements et la condensation de la vapeur se font très lentement d'ordinaire. La rentrée d'une quantité de gaz très petite, mais dont le volume s'accroît considérablement lorsqu'il prend la très faible pression qui existe dans l'appareil, exerce une action mécanique énergique ; elle pousse activement vers le réfrigérant les vapeurs formées et détermine une nouvelle vaporisation. En donnant un développement suffisant au réfrigérant, on peut ainsi conduire avec rapidité une opération d'ordinaire languissante ; en pareil cas on trouve avantageux de substituer au réfrigérant de Liebig en verre, un serpentin métallique de plus grandes dimensions. Si de plus on ajoute au ballon un siphon permettant de le remplir sans démonter la fermeture (§ 243), on distille dans le vide presque aussi promptement que sous la pression ordinaire. Le rendement maximum correspond à une rentrée d'air aussi grande que possible, mais insuffisante cependant pour élever sensiblement la pression intérieure ; il dépend par conséquent de la puissance de l'appareil aspirateur ; avec deux trompes ordinaires couplées il est déjà considérable. En adaptant à l'orifice extérieur du tube effilé second tube également effilé, on peut changer à volonté avec l'ouverture

ıîer, le volume du gaz introduit et régler la marche de l'appareil sans ·îr celui-ci. Enfin, lorsque l'air altère la substance distillée, on fait pas- ä sa place un gaz inerte, du gaz carbonique ou de l'hydrogène par mple; il suffit pour cela de relier par un tube de caoutchouc, le tube effilé ppareil producteur de l'un de ces gaz.

D. — Sublimation.

247. La condensation du produit distillé sous la forme solide, actérise la sublimation. Le produit de cette opération est un *limé.*

Quand la température ne doit pas dépasser le rouge sombre, opère la sublimation dans des cornues, des ballons ou des tras de verre que l'on chauffe au bain de sable pour éviter leur ture. Si le produit est facilement condensable, on préfère les lons et surtout les fioles à fond plat. On y introduit la matière ublimer, en ayant soin de maintenir bien propre la partie su- ieure du verre sur laquelle se dépo- a le produit, et on les enfonce dans sable que contient un têt à rôtir ou poêlon en tôle un peu large. Pour her complètement la matière, ce qui indispensable parce que l'eau con- nsée sur la paroi supérieure froide, s'écoulant sur le verre chauffé, bri- ait la fiole, on commence par envelop- r de sable toute la panse (fig. 151) et r chauffer légèrement; puis, lorsque umidité a été chassée, on découvre la partie vide de la fiole et chauffe plus fortement. Le sublimé se dépose sur les parois verre refroidies par l'air. La chaleur doit être réglée de telle nière que la condensation s'effectue à l'intérieur du vase et n dans le col, qui ne tarderait pas à être obstrué, accident sceptible d'entraîner l'explosion de l'appareil.

Fig. 151. — Sublimation.

En cas d'obstruction, on peut généralement rétablir la com- unication du vase avec l'atmosphère, en introduisant dans le col e tige suffisamment chaude. Quand la substance sublimée est ez volatile, on empêche son entraînement au dehors par les uvements de l'air, en fermant la fiole avec un bouchon que verse un long tube de verre.

Il est évidemment nécessaire de briser le vase pour retirer le produit. Le mieux est de couper le verre régulièrement et sans secousses, dans la portion restée libre entre le sublimé et le résidu; on évite ainsi de mélanger ces derniers.

248. Dans l'appareil précédent, le refroidissement s'opérant par une petite surface seulement, il est difficile de sublimer des composés très volatils. Pour ceux-ci, on préfère l'appareil distillatoire le plus simple (fig. 152), en ayant soin de choisir une cor-

Fig. 152. — Sublimation.

nue dont le col soit assez large pour ne pas s'obstruer par la matière solide condensée. L'interposition d'une allonge entre la cornue et le récipient, présente ici des avantages.

Lorsqu'on agit sur peu de substance, on introduit celle-ci au fond d'un tube en verre long de quelques décimètres, large de 1 à 2 centimètres, et fermé par un bout. En chauffant sur un fourneau à tubes (§ 75, fig. 31, ou mieux § 88, fig. 45), la portion du tube qui se trouve remplie, les vapeurs doivent, pour s'échapper, parcourir toute la partie restée vide et froide; elles s'y condensent, si toutefois on a donné à cette partie vide une longueur suffisante.

249. Quand on opère à des températures qui vont jusqu'au rouge, les vases de verre se déforment, et par suite se brisent fréquemment. On se sert alors de cornues en grès (fig. 152) ou de cornues en verre lutées. Une cornue *lutée* est une cornue ordinaire dont la panse a été recouverte, au moins sa partie directement exposée au feu, d'une enveloppe réfractaire. Pour

cornue, on délaye de la *terre à four*, ou un mélange d'argile plastique e sable fin, dans de l'eau rendue légèrement alcaline par un peu de carate de soude ou de borate de soude, et on en fait une bouillie fluide, bien ogène. On enfonce la panse de la cornue dans cette bouillie jusqu'à la teur à laquelle on veut la garnir, et on la relève doucement. Une couche matière molle adhère à la cornue. Après dessiccation complète, on plonge nouveau et de la même manière, la cornue dans le mélange fluide; une xième couche de matière, plus épaisse que la première, se superpose à e-ci, et on sèche de nouveau. En répétant cette opération deux ou trois , on dépose à la surface du verre quelques millimètres de matière argie qui suffisent à protéger le verre contre les déformations. On lute un on de la même manière.

'usage des vases de verre lutés, très répandu autrefois, est un peu délaissé ourd'hui.

250. Pour les substances qui ne se subliment qu'à très haute npérature, et qui dès lors sont aisément condensées, on place matière dans une capsule de porcelaine sans bec, que l'on ouvre avec une capsule semblable et renversée. On chauffe le e inférieur, et la condensation se fait sur le second qui, placé -dessus, ne se trouve pas exposé à l'action directe du foyer.

51. On a conseillé, pour rendre la condensation plus parfaite, d'enrouler tube de plomb en hélice dont les spires sont entre elles en contact immét, d'appliquer exactement le disque ainsi formé sur la capsule supérieure lui donnant une forme concave, et de faire passer dans le tube un courant tinu d'eau froide.

)es têts à rôtir peuvent remplir le même office que les capsules. Quelque- aussi on emploie deux creusets de terre.

Jne modification de ce dispositif consiste à n'employer qu'une seule cap- ou qu'un seul têt, et à superposer un entonnoir de verre dont les bords rent légèrement dans la capsule ou dans le têt.

252. Enfin, pour les matières les moins volatiles et ayant des vapeurs s denses, on les chauffe dans un tube de grès ou de porcelaine dont elles cupent l'une des extrémités, et par un courant de gaz inerte, on entraîne rs vapeurs vers la partie libre du tube que l'on a soin de chauffer moins lement ou même de laisser froide.

253. Quant aux substances organiques qu'on se propose de blimer par quantités un peu importantes, on les place dans une rmite de fonte (fig. 153) ou mieux dans un vase de terre dit *ion*; on recouvre l'ouverture par une feuille de papier à fil-, tendue et maintenue collée sur les bords du vase, et on surte le tout d'un cône en carton mince ou en papier fort. Ce

cône, ouvert à sa pointe, est maintenu roulé par quelques bandes de papier collées sur le joint à sa surface; il est coupé vers sa base normalement à son axe. On l'applique sur les bords du vase qu'il recouvre complètement, et on l'y maintient par une bande de papier, collée simultanément sur le cône et sur le vase. On chauffe ce dernier; les vapeurs émises par la substance traversent le papier à filtrer et se répandent dans le cône sur les parois froides duquel elles se condensent. On règle la distillation en chauffant de manière à provoquer le départ d'une petite quantité de vapeurs par la pointe du cône, sans que cette quantité soit cependant assez forte pour constituer une perte notable de produit. La feuille de papier à filtrer empêche les projections de souiller les cristaux; elle empêche aussi ces derniers, lorsqu'ils se détachent du cône, de retomber sur le résidu. Après refroidissement, on recueille facilement le sublimé en détachant la bande de papier qui maintient le cône de carton.

Fig. 153. — Sublimation.

E. — Distillation sèche.

254. Ainsi qu'il a déjà été dit, la distillation sèche n'a de commun avec la distillation proprement dite que la forme des appareils à l'aide desquels on l'exécute : elle a pour but de provoquer, par l'action d'une température élevée, des décompositions dont on recueille les produits condensables. Elle s'applique surtout aux substances organiques.

On la pratique quelquefois dans des cornues de verre peu fusible. L'appareil employé est alors analogue à celui représenté plus haut (fig. 140, § 224). On chauffe la cornue, soit au bain d'huile (§ 120), soit au bain de sable (§ 114), soit même à feu nu, en la protégeant par une toile métallique. Les vapeurs se condensent dans le ballon tubulé, et les gaz s'échappent par le tube droit. On fait aussi usage de modes de réfrigération plus perfectionnés, de réfrigérants à tubes, par exemple.

255. Comme dans la sublimation, la température à laquelle on opère rend avantageux l'emploi des vases lutés (§ 249). Toutefois, la fragilité du verre, même quand il est protégé par un lut argileux, fait employer de préférence, pour les opérations en petit, les cornues de grès (§ 179), et pour les distillations sèches de quantités importantes de matières, les cornues de fonte ou de cuivre. On perd alors la facilité que donne la transparence du verre pour la surveillance de l'opération. D'autre part, on construit les cornues métalliques en deux pièces que l'on fixe l'une sur l'autre au moyen de boulons; le chargement et le nettoyage se font ainsi très aisément.

3.

ÉVAPORATION

256. ÉVAPORATION. — L'évaporation qui, au point de vue physique, est identique à la distillation, se pratique surtout lorsqu'on se propose d'extraire une matière en dissolution dans un liquide, par l'expulsion de ce dernier sous forme de vapeurs que l'on abandonne dans l'atmosphère.

Poussée jusqu'à un certain degré seulement et non jusqu'à élimination complète du dissolvant, l'évaporation est nommée *concentration*. Elle est dite *à siccité* ou *à sec*, lorsqu'elle a chassé la totalité du dissolvant et laissé le corps dissous sous la forme d'un résidu sec.

La vaporisation du liquide à chasser s'effectue forcément à des températures variables avec sa nature.

L'évaporation est *spontanée* lorsqu'on place la solution dans un vase à large surface, un cristallisoir par exemple, qu'on abandonne à la température ordinaire. Les vapeurs émises sont entraînées dans l'atmosphère. Il est nécessaire, lorsqu'on évapore spontanément des liquides peu volatils et que, par suite, l'opération doit durer longtemps, de fermer le vase par une feuille de papier à filtrer fixée sur ses bords : cette fermeture que les vapeurs traversent, arrête les poussières atmosphériques qui souilleraient le produit.

Si l'action d'une légère élévation de température est sans inconvénient, on peut placer le vase dans une étuve plus ou moins chaude, ce qui accélère beaucoup l'évaporation.

On arrive plus vite encore au même résultat en chauffant le mélange sur un bain-marie (§ 116), sur un bain de sable (§ 114)

ou même à feu nu. On le place alors dans une capsule de porcelaine qui, largement ouverte, facilite le renouvellement de l'air à la surface du liquide et rend plus rapide sa vaporisation. On peut même exagérer le phénomène en dirigeant à la surface du mélange à évaporer un jet d'air fourni par une soufflerie.

Enfin, si l'on n'a à craindre aucune altération du produit par la chaleur, on porte directement le mélange à l'ébullition. Cette méthode est évidemment la plus prompte.

On est guidé dans le choix à faire de l'une des méthodes précédentes par les propriétés du dissolvant et du corps dissous, notamment par les actions qu'exercent sur eux la chaleur et l'oxygène de l'air.

Quand ces actions, ou seulement l'une d'entre elles, rendent inapplicables les procédés indiqués, on pratique l'évaporation dans le vide. On fait usage pour cela des appareils à distiller dans le vide (§ 241 et suivants) ou de ceux dont il sera question plus loin à propos de la dessiccation dans le vide (§ 265 et suivants).

257. Cheminées et cages a tirage artificiel. — Les vapeurs qui se répandent dans l'atmosphère pendant l'évaporation, ne sont pas sans présenter des inconvénients pour les opérateurs. La vapeur d'eau est relativement peu incommode, mais presque toutes les autres vapeurs ne peuvent être supportées dès qu'elles sont en quantité notable. On s'en débarrasse d'ordinaire en pratiquant l'évaporation sous la hotte d'une cheminée à tirage énergique. Le plus souvent, si aucun foyer important ne se trouve en activité sous la hotte d'une cheminée, elle ne livre passage qu'à un courant gazeux très faible ou nul, parfois même elle sert à une introduction d'air dans la pièce. On augmente beaucoup son efficacité, tout en assurant la régularité de son fonctionnement, en disposant à l'entrée du tuyau, dans la partie où celui-ci prend sa largeur la plus faible, un brûleur à gaz dit *papillon* (§ 83); ce dernier échauffe la colonne gazeuse pénétrant dans le tuyau, diminue sa densité et par suite accélère d'autant plus le mouvement ascensionnel que le conduit vertical est plus long. Une même quantité de chaleur dégagée en tout autre endroit, agirait beaucoup moins efficacement. Si la hotte est de forme allongée, on la divise par des cloisons verticales, en autant de sections qu'il existe d'orifices d'évacuations : on évite ainsi que les vapeurs et les gaz à entraîner se répandent dans les parties latérales, d'où ils retombent à l'intérieur du laboratoire après s'être refroidis.

Pour les vapeurs très incommodes qui, répandues même en petite proportion dans l'atmosphère, rendent celle-ci pénible ou dangereuse à respirer, cette pratique est insuffisante ; elle n'empêche pas les contre-courants qui se produisent toujours un peu dans la largeur de la hotte, de ramener des traces de vapeur dans le laboratoire ; il faut alors avoir recours aux *cages fer*

complète, en enfermant la masse à dessécher dans une enceinte limitée, avec un corps capable d'absorber les vapeurs à éliminer.

Pour l'eau, les *corps desséchants* les plus usités sont l'acide sulfurique concentré, le chlorure de calcium desséché, la chaux vive, l'anhydride phosphorique. Le dernier de ces agents est celui qui dessèche le plus parfaitement. Après lui vient l'acide sulfurique, mais celui-ci donnant des hydrates moins denses qui le recouvrent et arrêtent son action, il est indispensable d'agiter fréquemment ou mieux de renouveler le liquide; on peut encore la répandre à la surface d'une matière inerte très poreuse (voy. *Ponce sulfurique*). La chaux vive n'agit qu'avec lenteur; de plus elle devient pulvérulente en s'hydratant, et se répand dans l'atmosphère à dessécher. Quant au chlorure de calcium anhydre, il ne produit jamais une dessiccation parfaite, ses hydrates émettant de la vapeur d'eau sous une tension sensible, même à la température ordinaire; il est d'un usage tellement commode qu'on l'emploie néanmoins d'une manière courante: le sel fondu présente une surface d'action trop faible, on doit préférer le sel simplement desséché, qui est poreux et léger.

Pour absorber l'alcool, on emploie l'acide sulfurique concentré; quant aux hydrocarbures tels que la benzine ou le toluène, on les retient par du caoutchouc non vulcanisé mais laminé en feuilles minces ou par de la paraffine.

260. Vases a dessécher. — S'il s'agit de petites quantités, et principalement en analyse, on se sert des *vases à dessécher* ou *dessiccateurs* qui sont d'un usage journalier.

Ils consistent en une conserve de verre à couvercle (fig. 154), dans laquelle on enferme simultanément la substance à dessécher et du chlorure de calcium sec. Les bords du couvercle sont rodés à l'émeri sur le cordon de verre qui avoisine le haut de la conserve; enduits d'un corps gras ou de vaseline, ils forment une fermeture hermétique. Le chlorure de calcium en fragments est déposé au fond du vase; on place la substance à dessécher dans une capsule placée elle-même sur un trépied un peu élevé en métal ou mieux en verre. On obtient ce dernier en recourbant deux fois à angle droit des baguettes de verre plein, dont on assemble deux à deux les branches latérales au moyen d'anneaux de caoutchouc, détachés d'un tube épais par un coup de ciseaux. Les vapeurs émises par

matière humide sont absorbées par le chlorure de calcium qui maintient sèche l'atmosphère intérieure.

D'ailleurs cet appareil, aussi bien que les suivants, sert fréquemment en analyse à maintenir à l'abri de l'humidité de l'air les objets à refroidir : capsules de platine, creusets de porcelaine, etc. On le transporte au voisinage des balances sur lesquelles ces objets doivent être pesés secs.

FIG. 154. — Vase à dessécher.

La conserve peut être fermée plus simplement par une lame de glace rodée sur ses bords. On la remplace parfois par un vase spécial (fig. 155), présentant à la moitié de sa hauteur un étranglement ; sur la saillie intérieure formée par celui-ci, on dépose un triangle de verre destiné à supporter le corps à dessécher. La substance desséchante occupe le fond du vase dont l'orifice est fermé exactement par une glace rodée et graissée.

261. Les vases précédents se transportent facilement, mais ils ne peuvent recevoir que des objets peu volumineux. Les *cloches à dessécher* (fig. 156) donnent un espace libre plus considérable. Elles sont dressées et rodées sur leurs bords, de telle sorte qu'elles peuvent s'appliquer exactement sur une glace plane, également rodée; le joint est rendu étanche par un peu de suif

ou de vaseline. Sur la glace découverte, on place un vase plat, un cristallisoir, contenant de l'acide sulfurique concentré, et supportant par ses bords un triangle fait d'une forte baguette de verre recourbée deux fois à 60°; on dépose sur le triangle l'objet à dessécher et on recouvre le tout de la cloche. Cette disposition du support est représentée plus loin (fig. 158, p. 196). En substituant au triangle des plaques métalliques percées de trous, portées par trois pieds vissés qui reposent sur la glace, et telles que celles représentées dans la figure 156, on peut placer simultanément plusieurs objets sous une même cloche.

FIG. 155. — Vase à dessécher.

FIG. 156. — Cloche à dessécher.

Les vases à dessécher dans le vide (§ 265 et suivants), servent également pour la dessiccation sous la pression ordinaire. Il suffit de maintenir leur robinet fermé et de s'en servir comme il vient d'être dit.

262. La fermeture par une glace graissée laissant à désirer au point de vue de la propreté, on se sert encore quelquefois de la *pierre hydrargyrique*. Celle-ci est une dalle de pierre, dans laquelle on a creusé une rigole circulaire où peut s'enfoncer le bord de la cloche; en garnissant cette rigole de mercure, on intercepte toute communication entre l'intérieur de l'appareil et l'atmosphère. Cette disposition est peu recommandable : le mercure s'oxydant à l'air, adhère à la cloche et, pendant la manœuvre de celle-ci, tombe sur les objets à dessécher; en outre les poussières s'accumulent dans la rigole.

263. DESSICCATION A CHAUD. — La dessiccation à froid est lente; en élevant la température du corps à dessécher, on augmente la tension des vapeurs qu'il émet et on accélère beaucoup l'élimination des produits volatils.

rument par excellence de la dessiccation à chaud est On a indiqué plus haut (§ 127 à § 130) les divers systèmes les plus usités. On dépose les vases contenant le corps her sur une tablette de l'étuve, on chauffe celle-ci et blit un léger courant d'air.

npérature à laquelle on chauffe étant variable avec la lu corps, nous n'avons pas à y insister ici. Il faut dire nt que dans beaucoup de cas, cette température doit être vec soin : elle peut faire varier la composition du produit . C'est ainsi que les sels hydratés, avant de devenir s, passent fréquemment par des états d'hydratation inter- s, leur composition provisoire étant déterminée par la ture à laquelle on les a soumis. On est dès lors conduit nctionner les étuves avec des régulateurs de température § 109).

rsque la quantité du corps à dessécher est faible, s'il s'agit de ma- alyser par exemple, on peut encore les introduire dans un tube qui l'outre en outre une étuve portant des tubulures latérales disposées , et chauffée à la température voulue. Pendant toute la durée de la on, on fait passer dans le tube un courant d'air parfaitement sec ; , on établit par l'une des extrémités une légère aspiration, tandis e extrémité est reliée à un système de tubes, ouvert dans l'atmo- contenant des matières desséchantes telles que la pierre ponce imbi- de sulfurique ou le chlorure de calcium sec. Quelquefois on recourbe s le tube contenant la substance, de manière à faire plonger la diane dans un bain-marie ou dans d'huile, tandis que les branches émergent du liquide ; on préfère nent lui donner la forme d'une (fig. 157) dans laquelle s'étale la qui présente ainsi à l'air une plus urface d'action. La même dispo- st avantageuse pour dessécher , dans un courant de gaz inerte, les corps que l'air peut

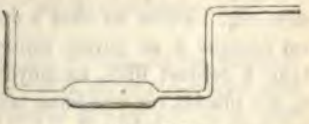


FIG. 157.
Ampoule à dessécher.

ESSICCATION DANS LE VIDE. — A toute température, la dessiccation es et des liquides s'opère mieux sous pression réduite. A froid, on substance dans une cloche à dessécher semblable à celle indiquée , mais portant à sa partie supérieure une douille à laquelle s'adapte ion que traverse un robinet de verre (fig. 158). On fait communiquer par un tube de caoutchouc épais, avec un appareil à raréfier l'air ; vide étant suffisant, on ferme le robinet et on abandonne l'appareil à

lui-même. La dessiccation s'effectue peu à peu. La pression dans la
moment où on ferme le robinet est indiquée par le manomètre de l
aspirante, mais plus tard une rentrée d'air peut se produire par une
qu'on en soit prévenu. En introduisant sous la cloche un petit barom
qué, celui-ci indique constamment la pression intérieure; le niveau d
qu'il renferme reste immobile quand la fermeture est bien étanche
plaçant dans la cloche une plaque métallique percée de trous (fig. 15
peut servir de support pour des objets multiples à dessécher simu

Un point important est de n'employer comme glace rodée qu'un v
épaisseur suffisante, une dalle de glace préférablement. Il arriv
pour les cloches larges
glaces ordinaires se br
la pression atmosphériq
est dangereux pour l'op

Fig. 158
Cloche à dessécher dans le vide.

On fait encore assez
ment usage dans le
d'une cloche ordinaire
(fig. 156) que l'on dispo
platine rodée semblabl
des machines pneumat
conduit qui traverse le
de ce genre, porte extér
un robinet à ajutage
on fait le vide dans la c
appareils sont coûteux e
vus d'avantages particuli

266. Pour les très pet
les creusets d'analyse par exemple, on trouve avantage à ren
cloche par un petit vase à dessécher plus facilement mobile. Cel
siste (fig. 159) en un vase à dessécher ordinaire, dont le couvercle
est conique à sa partie centrale et se termine par une douille
tube à robinet BRA, au moyen duquel on fait le vide. Les objet
C, s'y placent sur une lame métallique perforée PP', qui supporte
un petit manomètre H.

267. Lorsque, après avoir maintenu une substance dans l'atmosph
des appareils précédents, on laisse rentrer l'air extérieur, celui-ci
vitesse considérable et peut entraîner des parcelles de la substance
du vase qui la contient; de plus, cet air peut introduire des poussi
rieures qui souillent le produit; enfin, se dilatant brusquement au m
il pénètre dans l'intérieur, il se refroidit et laisse déposer à l'état
une partie de la vapeur d'eau qu'il renferme.

Le dernier accident est facile à éviter en forçant l'air qui ren
verser au préalable un tube contenant une matière desséchante; o
tube au robinet par un joint de caoutchouc.

Le premier ne présente un inconvénient réel que si on ouvre trop

obinet; il est néanmoins prudent de s'en garantir en adaptant un tube étiré xtrémité extérieure du tube, ce qui maintient dans tous les cas la lenteur ourant d'air. La figure 159 montre un arrangement qui évite à la fois l'ac- mécanique de l'air et la rentrée des poussières, et qui est d'ailleurs ap- able dans tous les cas, aussi bien aux cloches (§ 265) qu'aux vases mobiles : be qui porte le robinet, est fortement dilaté à l'intérieur de la douille en sorte d'ampoule G que l'on remplit de coton ou d'amiante ; ces matières uses forment un tampon serré, lequel est maintenu par un tissu attaché ourrelet de l'orifice assez large qui termine l'ampoule en A. L'air se filtre e tampon et arrive dans l'appareil par une ouverture suffisamment élargie qu'il ait perdu, au moins en de partie, sa vitesse; cela est pensable pour éviter toute ac- rnécanique de l'air rentrant. La ion dilatée du tube peut d'ail- être rodée sur la douille de loche, ainsi que le montre la e, ce qui dispense de tout autre hage.

Fig. 159. — Vase à dessécher dans le vide, de M. Chancel.

8. La dessiccation dans le vide re encore quelquefois à chaud. ntroduit la matière dans un fermé par un bout, auquel on te un bouchon muni d'un tube; i-ci communique avec un ins- ent à faire le vide, par l'inter- aire d'un second tube plus large empli de pierre ponce imbibée de sulfurique. On chauffe la ère au bain-marie ou au bain le, jusqu'à la température voulue, puis on fait le vide. Après quelques tes, on laisse rentrer de l'air qui se dessèche sur la ponce sulfurique, puis it de nouveau le vide pour laisser encore rentrer de l'air sec; et on con- e ainsi jusqu'à dessiccation complète. D'ailleurs, l'appareil indiqué plus pour la dessiccation dans un courant d'air sec (§ 264) peut être employé le cas actuel; il suffit de fermer l'arrivée de l'air par un robinet, pour n puisse alternativement faire le vide dans le tube et laisser rentrer de sec.

ne disposition très simple et qui donne cependant d'excellents résultats, iste à placer la substance dans une tube bouché ou mieux dans un petit on plongeant dans le bain de chauffage; ce vase porte à son orifice fermé tubes, l'un, celui par lequel on fait le vide, s'arrêtant au-dessous du hon, l'autre finement effilé à sa partie extérieure, pénétrant jusque vers bstance et laissant rentrer constamment une quantité d'air extrêmement te, suffisante pour entraîner les vapeurs dégagées, mais non pour aug- ter sensiblement la pression intérieure (§ 245). En réunissant par un

joint de caoutchouc, l'ouverture extérieure du tube effilé à un vase dan
d'air se dessèche sur de la ponce sulfurique avant de pénétrer dans
reil, et en se servant comme aspirateur d'une bonne trompe ou m
deux trompes couplées, on atteint en fort peu de temps une dess
complète.

269. Dessiccation en analyse. — Lorsque les corps
à l'analyse ont séjourné dans l'air, ils ont pris à celui-
partie de son humidité. Le poids d'eau qu'ils retiennent ai
variable avec l'état hygrométrique de l'air. La nécessité d
une prise d'essai d'un poids exactement connu, entraîne l
nation de cette *humidité*. L'opération est très simple lor
matière ne contient pas d'eau sous une autre forme que l
dité atmosphérique condensée; elle devient plus délicat
qu'il s'agit de composés qui renferment de l'*eau de cristall*
ou même de l'*eau de constitution*, qu'ils peuvent perdre
lité ou partiellement par la dessiccation.

Dans le premier cas, il suffit de mettre en usage l'
moyens de dessiccation qui viennent d'être indiqués, en
soit à froid, soit à chaud, pourvu cependant que la temp
n'atteigne jamais le point où commence l'altération de
stance. Pour reconnaître si la dessiccation est complète,
exactement aussi complète qu'elle peut l'être dans les co
de température et de pression adoptées, on doit se ser
caractère à la fois facile à constater et rigoureux, c'est la co
du poids du corps : on pèse donc celui-ci avec le vase qui
tient, capsule ou creuset, et on le pèse de nouveau ap
dessiccation suffisamment prolongée; l'élimination de l'e
terminée que lorsque deux pesées successives donnent, pa
tité de leurs résultats, la preuve que le corps a cessé de
de l'humidité.

Lorsqu'il faut tenir compte d'une élimination possible
de cristallisation ou de constitution, on est beaucoup plu
dans le choix des moyens à employer. Il est alors néces
s'arrêter à des procédés appropriés à la nature du corps lui
en se guidant sur les inconvénients ou sur les avantages q
trouve à lui enlever telle ou telle quantité d'eau. Ce q
surtout ne pas perdre de vue, c'est l'obligation d'amener
duit à une composition stable et invariable, à laquelle
rapportées les analyses. A cet effet, on dessèche le corps

ser jusqu'à ce que son poids reste invariable dans les conditions doptées pour la dessiccation. On opère dans l'air sec ou dans : vide, à froid ou à chaud, en un mot, une quelconque des éthodes indiquées plus haut peut être choisie, mais il est indisensable d'appliquer cette méthode exactement et sans modifiation, jusqu'à élimination totale de l'eau qui peut être enlevée ans les circonstances de température et de pression réalisées. es dernières seront toujours indiquées avec le résultat de l'anayse.

Pour les matières inaltérables par la chaleur, on les dessèche rossièrement, puis on achève de chasser l'eau en les portant usqu'au rouge et en les calcinant (§ 203 et suivants). C'est là un rocédé de dessiccation très usité en analyse minérale.

270. Dissolution, solubilité, saturation. — Quand liquide est mis en contact avec un autre corps, liquide, il arrive souvent que tous deux s'unissent po un système liquide homogène. On donne les noms de *d* ou de *solution*, aussi bien à l'action qui s'est accom produit qui en est résulté.

Parfois cependant, le liquide formé renferme les c en proportions définies, et ne peut s'unir avec une quantité de l'un d'eux; on a alors affaire à une véritab naison. Mais, le plus fréquemment, le produit peut se r des proportions quelconques de l'un des composants, une infinité de systèmes liquides homogènes, de con variées; ces dernières circonstances caractérisent la di Le phénomène accompli est à la fois d'ordre physique chimique : il comporte, en effet, la production de con souvent très nombreuses entre le *dissolvant* ou *véhi* corps dissous, en même temps que la diffusion de ces sons dans la masse liquide tout entière. Tantôt l'action domine et la dissolution est accompagnée d'un déga chaleur; tantôt, au contraire, l'action physique est rante, et c'est une absorption de chaleur qui se manif

Dans des conditions physiques données, un *dissolv* charge que d'une quantité limitée du *corps dissous.* étant atteinte, la dissolution est dite *saturée;* cette lim térise la *solubilité* du corps dans le dissolvant. On nom *cient de solubilité* d'un corps dans un dissolvant pour c stances physiques données, le poids de ce corps qui fo 100 parties du dissolvant, une solution saturée. D'or phénomène de la dissolution s'accompagne d'une co La densité des liqueurs formées par les mêmes compos

avec les proportions de ces derniers; aussi cette densité est-elle souvent utilisée pour apprécier la concentration des dissolutions. Les phénomènes de dissolution modifient d'ailleurs la plupart des constantes physiques des corps en présence : points de solidification, points d'ébullition, tensions de vapeur, couleurs, indices de réfraction, pouvoirs rotatoires, actions capillaires, etc.

271. Parmi les circonstances qui influent sur la dissolution, on doit citer spécialement la nature des deux corps en présence, leur température, l'intervention d'une ou plusieurs substances étrangères dans la dissolution, et enfin celle d'un second dissolvant non miscible au premier.

Relativement à la *nature des corps*, on ne peut formuler aucun principe précis. D'une manière générale, mais en relevant de nombreuses exceptions, on constate que les composés analogues chimiquement, se dissolvent en abondance. Les alchimistes disaient : « Le semblable dissout son semblable. »

Le plus souvent la quantité d'un corps qui se dissout dans un poids constant d'un même dissolvant, augmente avec la *température*, suivant une loi propre aux deux substances en présence. Toutefois, certains sels sont plus solubles dans l'eau à froid qu'à chaud. Quelques-uns présentent une solubilité croissante avec la température jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle leur solubilité va en diminuant; le sulfate et le carbonate de soude, dans leurs dissolutions aqueuses, présentent des faits de ce genre.

Si à une dissolution saturée d'un corps, on ajoute *un autre corps* soluble dans le dissolvant employé, le second corps se dissout; de plus, la dissolution cesse le plus souvent d'être saturée par rapport au premier, dont elle peut prendre une nouvelle proportion. Cette règle, basée sur l'observation des dissolutions des sels dans l'eau, comporte néanmoins des exceptions nombreuses.

Enfin, étant donnés deux dissolvants non miscibles l'un à l'autre, et un corps soluble dans chacun d'eux, si l'on agite une dissolution faite dans le premier dissolvant avec une certaine quantité du second, le corps dissous se partage entre les deux liquides. Les quantités dissoutes par un même volume de ces deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant (*coefficient de partage*), lequel dépend seulement de la nature des

corps, de la concentration et de la température (MM. Berthelot et Jungfleisch).

272. Sursaturation. — Lorsqu'à température fixe, on maintient un corps en contact avec un dissolvant, ce corps étant en excès, la quantité dissoute ne dépasse jamais celle qui correspond au coefficient de solubilité. Mais si on laisse refroidir hors de la présence d'un excès du corps dissous, une solution saturée à chaud, il arrive souvent qu'elle ne laisse déposer aucune quantité de ce corps; elle en renferme cependant une proportion plus grande que celle qui correspond à la saturation produite comme nous venons de le dire. Une semblable dissolution est dite *sursaturée*.

Des dissolutions de ce genre peuvent encore être obtenues en concentrant par évaporation les dissolutions saturées.

Les dissolutions sursaturées sont en quelque sorte en équilibre instable; le contact d'un fragment du corps dissous ou d'une substance isomorphe avec lui, suffit pour rompre cet équilibre et provoquer le dépôt de la matière dissoute en excès, la liqueur reprenant les conditions d'une solution saturée normalement.

On trouvera plus loin, à propos du sulfate de soude, de l'hyposulfite de soude, de l'acétate de soude, etc., diverses expériences de sursaturation.

273. Dissolvants. — Tous les liquides peuvent être employés comme dissolvants, mais il en est quelques-uns dont l'usage s'est plus généralement répandu dans les laboratoires.

L'eau est le dissolvant par excellence, aussi bien des substances organiques que des substances minérales; mais, pour ces dernières, aucun liquide ne les dissout en plus grand nombre. L'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'acétone, le chloroforme, les hydrocarbures divers, sont également fort employés, surtout pour la dissolution des composés organiques.

274. Dissolution simple. — Le corps à dissoudre peut être isolé, ce qui est le cas le plus favorable; il peut, au contraire, être mélangé à d'autres substances insolubles qui le protègent contre l'action du dissolvant. Dans le premier cas, la dissolution qui s'effectue sans résidu, est dite *simple*.

La dissolution d'un liquide dans un autre liquide, constitue le cas le plus facile à réaliser. D'ordinaire, il suffit de verser successivement les deux liquides dans un même vase et d'agiter. Si les deux corps sont miscibles en toutes proportions, ou si les quantités mises en présence permettent qu'ils se dissolvent complètement, l'opération est terminée ; sinon, il suffit de laisser reposer pour que la portion de l'un des liquides, restée insoluble, se sépare de la dissolution.

Toutefois, il est certains corps pour lesquels la dissolution comporte des phénomènes chimiques énergiques et des dégagements de chaleur susceptibles de rendre l'opération dangereuse, en provoquant des formations brusques de vapeurs. Telle est la dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau ou dans l'alcool, qu'on ne doit faire qu'en employant des précautions spéciales, notamment en versant lentement l'acide dans le second liquide maintenu agité.

275. La dissolution d'un solide est un peu moins simple à effectuer. Elle s'opère spontanément au contact du solide et du dissolvant, mais elle peut être fort lente et les moyens pratiques mis en œuvre, ont surtout pour but de l'abréger.

L'une des causes qui retardent le plus la dissolution est le changement de densité qu'éprouve le dissolvant en se chargeant du corps dissous. La substance étant plus dense que le liquide et formant une solution également plus dense que lui, les fragments solides placés au fond du vase se recouvrent d'une couche de dissolution saturée; celle-ci ne se mélange que fort lentement avec les autres portions de la masse liquide qu'elle empêche d'entrer en contact avec la substance. L'agitation, en rendant la liqueur homogène, met le solide en relation avec un liquide non saturé et provoque, par suite, une nouvelle dissolution partielle. Si la substance est moins dense que le liquide, des faits du même genre se produisent en sens inverse. On conçoit donc qu'une *agitation répétée* favorise le phénomène dans les deux cas.

En outre, lorsque la surface de contact du corps avec le liquide est considérable, la dissolution s'effectue plus rapidement. On est ainsi conduit à *pulvériser* les matières à dissoudre.

Les principes précédents sont mis en œuvre dans deux modes opératoires très usités. On place le corps dans un mortier de por-

celaine ou de verre, on le pulvérise, on ajoute le liquide et on agite avec le pilon jusqu'à dissolution. Plus simplement, on introduit la substance pulvérisée dans un flacon avec le dissolvant, on bouche le flacon et on agite.

276. On peut, pour faire les dissolutions, tirer un parti avantageux des changements de densité qui les accompagnent. On suspend le corps plus dense que le liquide, à la surface de celui-ci, en le déposant dans une capsule de porcelaine percée de trous ou même en l'enfermant dans un nouet de toile. Le liquide en contact avec lui le dissout et, par suite, augmente de densité; il tombe aussitôt au fond du vase et se trouve remplacé à la surface du corps par du dissolvant nouveau. Le renouvellement des masses en contact s'opère ainsi automatiquement et continuellement.

Lorsqu'il s'agit d'un corps moins dense que le liquide, on le maintient au contraire au fond du vase.

277. La *chaleur*, par cela seul qu'elle augmente les solubilités, favorise la dissolution. On l'utilise en chauffant à feu nu ou dans un bain à température convenable, au bain-marie par exemple, le vase dans lequel on a mis le corps pulvérisé et le dissolvant; on agite constamment. Lorsqu'on veut faire intervenir le dissolvant à l'ébullition, on chauffe le mélange dans une capsule de porcelaine ou dans un ballon. Ce dernier seul doit être employé si on veut éviter la déperdition d'un dissolvant volatil ; on dispose alors, à l'orifice du col, un réfrigérant incliné à reflux (§ 136, p. 98), dont le tube traverse un bouchon formant un joint étanche, puis on porte à l'ébullition ; l'agitation que celle-ci produit concourt au même résultat que l'élévation de la température.

Il est cependant nécessaire de ne pas perdre de vue que l'action prolongée de la chaleur peut provoquer des réactions profondes entre le corps dissous et le dissolvant.

Les procédés de dissolution dont nous allons parler maintenant, sont surtout applicables aux cas où la substance à dissoudre est mélangée de matières insolubles. On est guidé dans le choix à faire de l'un d'eux par les propriétés des produits traités.

278. Macération. — Cette opération consiste en un contact prolongé pendant longtemps et à la température ordinaire, de la masse solide et du dissolvant. Elle doit être préférée aux suivantes lorsqu'il s'agit de séparer des corps solubles à froid d'autres corps insolubles ou peu solubles à froid mais solubles à

aud, ou bien encore lorsque les produits étant altérables, l'in-rvention de la chaleur doit être écartée.

On l'active en agitant fréquemment les vases fermés qui con-ennent le mélange.

279. Digestion. — La digestion est une macération faite à aud, mais à une température inférieure à celle de l'ébullition véhicule. On la pratique en plaçant le vase qui renferme le élange, dans une enceinte maintenue à la température voulue, ans une étuve ou dans un bain-marie, par exemple : lorsque le quide employé est très volatil, on maintient le mélange en diges-on dans l'appareil à réfrigérant disposé à reflux, qui a été indiqué -dessus pour opérer à l'ébullition la dissolution simple (§ 277).

280. Décoction. — La décoction ne diffère de la digestion que arce qu'elle s'opère à la température de l'ébullition du dissol-ant. Plus encore que pour la digestion, lorsque le véhicule ne oit pas être perdu par évaporation, on se sert d'un ballon muni 'un réfrigérant disposé à reflux.

281. Lixiviation. — Comme son nom l'indique, la lixiviation e rapproche beaucoup d'une opération de l'économie domes-que, le *coulage de la lessive*. Perfectionnée dans ses moyens, lle constitue un des procédés les plus parfaits et les plus métho-iques dont on dispose, pour enlever complètement à un mélange es principes solubles qu'il renferme, en n'employant cependant u'une quantité minimum de dissolvant.

La matière à priver de principes solubles, à *épuiser*, est préa-blement réduite en poudre, puis introduite, régulièrement assée, dans une allonge droite (fig. 160) dont on a obstrué le col ar quelques fragments de verre cassé sur lesquels repose un mpon de coton ou d'amiante. L'allonge étant fixée verticalement u-dessus d'un col droit, au moyen d'un papier replié plusieurs is et formant tampon, on verse le dissolvant sur la matière, r l'orifice supérieur. Le liquide pénètre dans la masse, la tra-rse peu à peu, et tombe finalement dans le col droit. Les pre-ières portions se chargent de plus en plus de substance soluble, elles arrivent saturées au col de l'allonge; celles qui les suivent essent sur elles, déterminent leur écoulement plus rapide, et

se chargent également de principes solubles. Les différentes parties de liquide qui se succèdent ainsi, ne peuvent se mélanger dans l'allonge, immobilisées qu'elles sont, en quelque sorte, pour tout autre mouvement que leur transport de haut en bas; elles se déplacent successivement, d'où le nom d'*appareils à déplacement* donné aux appareils de lixiviation. Chacune des portions du liquide traversant toujours, avant de s'échapper, des couches de poudre de moins en moins épuisées, se sature complètement, au moins tant que la lixiviation n'est pas trop avancée. L'opération est donc méthodique. Il est bien entendu que, pour permettre à l'air de rentrer et de sortir, les orifices de l'allonge et du col droit ne doivent pas être complètement fermés.

Fig. 160.
Appareil à déplacement.

Un appareil analogue, constitué par un cylindre métallique allongé et fermé vers le bas au moyen d'un diaphragme percé de trous, peut être employé de la même manière pour le traitement de quantités importantes de matière.

Ces dispositions sont évidemment moins parfaites au point de vue de la saturation du dissolvant, que celles qui sont adoptés dans l'industrie pour des traitements analogues, et qui consistent en une série de vases traversés successivement par le liquide, le vase qui contient la masse presque épuisée recevant le dissolvant nouveau, tandis que celui qui renferme le mélange non encore traité et riche en parties solubles, est traversé en dernier lieu par la solution presque saturée. Toutefois elles rachètent ces désavantages par leur grande simplicité.

282. La marche des appareils de lixivation dépend de l'état de division de la matière traitée, de son tassement, et aussi des modifications d'état physique que peut lui faire subir le dissolvant. On ne devra jamais perdre de vue, en garnissant l'appareil, qu'une finesse trop grande ou un tassement trop considérable de la poudre, peuvent arrêter complètement le mouvement du

liquide. En outre, en versant sans précaution la matière dans l'allonge, les fragments les plus lourds et par conséquent les plus gros, vont frapper le verre au point le plus éloigné où ils s'accumulent; ils peuvent y former un passage facile pour le liquide, et rendre ainsi imparfait l'épuisement de la poudre fine qui s'est réunie dans les autres parties de l'allonge. Certaines substances organisées et desséchées, les poudres végétales notamment, en se gonflant beaucoup au contact du véhicule, se tassent spontanément au commencement de la lixiviation; cette dernière se trouve alors arrêtée. On doit, en pareil cas, imbiber la poudre de liquide, laisser en contact pendant quelques heures, puis disposer dans l'allonge la pâte obtenue.

On accélère quelquefois le mouvement du liquide en fermant hermétiquement le joint de l'allonge et du col droit, et en faisant un vide plus ou moins parfait dans ce dernier, par l'intermédiaire d'un tube en verre qui traverse, à côté de l'allonge, le bouchon du col droit. Toutefois, cette pratique augmente souvent le tassement de la masse et arrête alors brusquement l'opération.

Lorsque le dissolvant est volatil, on fait usage d'appareils complétement clos, afin d'éviter la déperdition du dissolvant. A cet effet, le flacon inférieur est muni d'une tubulure à laquelle on adapte un tube recourbé qui fait communiquer le flacon avec le haut de l'allonge; sans cette précaution, l'air se comprimerait dans le flacon et arrêterait l'écoulement du liquide.

283. *Digesteurs.* — La lixiviation peut être faite avec un liquide chaud. Dans ces conditions on l'applique surtout à l'extraction des matières peu solubles dans le véhicule employé.

Le plus souvent on dispose les appareils de manière à épuiser la substance avec un très faible volume de dissolvant, celui-ci étant choisi volatil et se trouvant constamment régénéré par distillation de la dissolution. Le plus connu des appareils de ce genre est le *digesteur de Payen* (fig. 161). Il consiste en un ballon B, tubulé en *g* dans le voisinage de son col et surmonté d'une allonge cylindrique A, supportant elle-même un ballon à deux tubulures B'. Les trois pièces de l'appareil sont exactement jointes par des bouchons percés. Un tube deux fois recourbé T, réunit la tubulure *g* du ballon inférieur à l'une de celles du ballon supérieur, en *m*. Enfin, la troisième ouverture de ce dernier porte un bouchon que traverse un tube *t* recourbé d'un tour entier et muni de boules, lequel constituera une fermeture hydraulique. On garnit l'allonge de la matière à épuiser et, par le tube *t*, on verse le solvant dans le ballon supérieur; il s'écoule alors dans l'allonge, se filtre et gagne le ballon inférieur qu'il garnit. On chauffe le ballon B. Le

liquide entrant en ébullition, sa vapeur passe par le tube latéral T
condenser dans le ballon supérieur B′, que l'air refroidit; le produit c
s'écoule de nouveau sur la matière et l'épuise. On continue ainsi tan
liquide sortant de l'allonge se trouve chargé de principes solubles. Cet a
n'est pas d'un usage très avantageux; la réfrigération de la vapeur
est insuffisante, ce qui entraîne des sorties de vapeur par *t* et proc
pertes en dissolvant; de plu
ébullition rapide de la liqueu
parfois le contenu de l'allonge

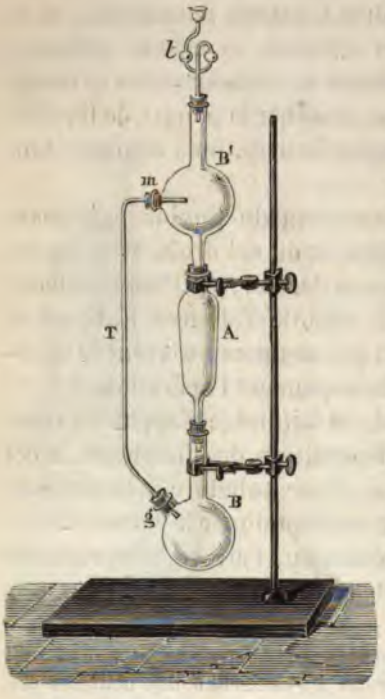


Fig. 161. — Digesteur de Payen.

284. On remédie au premie
inconvénients en remplaçant l
supérieur par un réfrigérant de
ou mieux par un serpentin
Celui-ci est adapté sur l'allong
son extrémité inférieure tra
bouchon, à côté d'un tube à
formant fermeture hydrauli
reçoit à son extrémité sup
les vapeurs arrivant du ballon
tube latéral, et le liquide c
s'écoule directement sur la
On remplace l'allonge de verre
cylindre métallique lorsqu'o
opérer sur des quantités un pe
bles de substance. Ce disposi
vient surtout lorsque l'épui
doit être opéré avec le liquide
En refroidissant incomplèten
serpentin, le liquide condensé p
contraire se déverser encore cha
la matière, ce qui, dans beauc
cas, favorise la dissolution. To
lorsqu'il s'agit de lessiver à ch
vaut mieux adopter d'autres arrangements à l'aide desquels on peut, non
ment obtenir que le liquide qui retombe sur la substance se trouve po
la vapeur à une température voisine de l'ébullition, mais encore ma
chaude la masse à lessiver elle-même. L'appareil suivant convient tr
en pareil cas.

Un cylindre métallique MN (fig. 162, B) se termine inférieurement p
douille K engagée au moyen d'un bouchon percé, dans le col du ballo
porte vers le bas un diaphragme D, percé de trous, sur lequel repose
tière pulvérulente, soit directement, soit avec interposition d'un tam
coton. A sa partie supérieure, un ajutage assez large pour rendre facile
position de la substance à l'intérieur, se trouve fermé par un bouchon q
verse le tube recourbé T mettant en relation le cylindre MN et le réf
RR′, que l'on maintient à une température un peu inférieure à c

llition du véhicule. Enfin, un tube droit FG, fixé au diaphragme D et occu- toute la longueur de l'axe du cylindre, livre passage aux vapeurs qui, du inférieur, gagnent le réfrigérant; un tube C bouché par un bout et formant ie, ferme ce tube central au liquide descendant sans empêcher l'ascen- de la vapeur. On maintient d'ailleurs la chaleur dans le cylindre en entou- celui-ci d'une matière isolante, d'un épais tissu de laine par exemple.

ns tous les appareils de ce genre, le tube du réfrigérant ou du serpen- loit être assez large pour permettre aux mouvements opposés en direc- , de la vapeur et du liquide, de co- ter. Pour la même raison, ces tubes ent être coupés en sifflet.

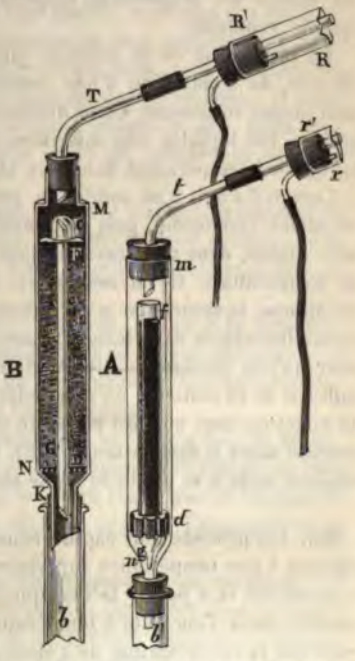


FIG. 162. — Lixiviation à chaud.

5. Un autre appareil à extraction, simple et s'appliquant spéciale- t aux opérations faites à chaud peu de matière, se dispose de la ière suivante (M. Damoiseau).

n choisit un matras de verre à col si large que possible, ainsi qu'un e de verre de largeur un peu moin- et pénétrant librement dans le col; étire le tube par un bout et on le pe en lui donnant une longueur rieure de quelques centimètres à auteur totale du matras. Ce tube le rôle de l'allonge dans les appa- précédents; on le garnit de matière les précautions indiquées pour as- un écoulement facile du liquide, rès l'avoir attaché par son extré- effilée au bout d'une corde ou d'un étallique, on l'introduit dans le as, où on le suspend au moyen du passé dans une ouverture du bou-

Celui-ci est traversé par le tube large d'un réfrigérant disposé à reflux, el s'ouvre exactement au-dessus de l'orifice de l'allonge. Le fonc- ement de l'appareil se comprend aisément : la vapeur s'élève dans l'es- annulaire compris entre le tube et le col du ballon, tandis que le le condensé tombe sur la matière à traiter. Cette dernière se trouve forcément maintenue à la température d'ébullition du liquide.

peut, lorsqu'il s'agit de quantités qu'on tiendrait difficilement logées un tube moins large que le col du matras, prendre un tube plus large g. 162, A), le placer dans un autre tube effilé *mn*, en interposant un au de liège à ouvertures multiples *d*, et disposer ce second tube entre le *b'* et le réfrigérant *rr'*.

. A la dissolution se rattache encore le lavage des précipités à purifier

des matières solubles qu'ils renferment; mais ce traitement ayant pour but d'éloigner les substances solubles en tenant compte surtout du résidu insoluble, et en mettant en œuvre des moyens un peu spéciaux, on traitera à part de cette opération (voy. *Lavage*).

287. Détermination de la solubilité. — On mesure la solubilité d'un corps dans un dissolvant en produisant une dissolution saturée à la température considérée, puis en prélevant une certaine quantité de cette dissolution et en dosant les proportions respectives du dissolvant et du corps dissous qu'elle renferme.

La production de la solution saturée présente quelque difficulté au point de vue de l'obtention d'une saturation complète, sans que la sursaturation puisse intervenir. Cette difficulté ne se rencontre d'ailleurs que pour les solides, les liquides non miscibles pouvant être mis en contact intime par agitation à température fixe, puis séparés par le repos.

Lorsqu'il s'agit d'un solide, on peut mettre le corps et le dissolvant dans un même vase fermé, puis maintenir le tout dans une enceinte à la température voulue, dans une étuve ou dans un bain chauffés à l'aide d'un régulateur de température. Il est nécessaire d'agiter fréquemment (§ 275). Dans ces conditions, la saturation n'est atteinte qu'après un temps fort long. Il vaut mieux introduire dans le liquide une masse du corps solide assez considérable pour qu'elle atteigne le niveau supérieur. Si l'on ne dispose pas d'un poids suffisant de la matière, on suspendra celle-ci à la surface du dissolvant dans un nouet ou dans un vase percé de trous : les variations de la densité favoriseront alors la dissolution (§ 276). Malgré ces précautions, la saturation est toujours lente à se produire à une température invariable.

288. Un procédé plus rapide consiste à saturer approximativement la dissolution à une température supérieure à celle pour laquelle on veut chercher la solubilité, et à porter le vase qui la contient avec un excès du corps à dissoudre, dans l'enceinte à température fixe. La présence du corps en excès empêche la sursaturation de s'établir pendant le refroidissement. En agitant à plusieurs reprises, on attend que l'équilibre de température entre le vase et l'enceinte soit établi, puis on le maintient pendant un temps suffisamment prolongé; la liqueur est alors saturée. Cette seconde méthode est plus sûre que la précédente.

Toutefois, on n'est certain de s'être mis à l'abri de toute erreur due à la sursaturation que lorsque plusieurs prises d'essai, pratiquées sur la dissolution après des intervalles de temps suffisamment éloignés et pendant lesquels les agitations ont été fréquemment répétées, ont fourni des résultats constants dans les analyses dont il va être parlé.

289. La liqueur préparée, on en prélève une quantité quelconque que l'on pèse et dans laquelle on procède au dosage des composants par la méthode la plus appropriée à chacun d'eux. Si le corps est fixe et inaltérable, le dissolvant étant volatil, après avoir pesé la prise d'essai, on évapore au bain-marie, au bain d'huile ou à l'étuve, en évitant de porter le mélange à l'ébullition

e pas occasionner de pertes par projection, puis après dessiccation on pèse résidu. C'est là un cas particulier, mais qui se présente très fréquemment. Une manière générale, le problème qui reste à résoudre est purement analytique et la solution doit en être demandée à des méthodes absolument appropriées à chaque corps.

290. Le seul point qui pratiquement soit un peu délicat, est la prise d'essai lorsqu'on opère à haute température. On peut se servir d'une ampoule de verre, soufflée à la lampe et de volume convenable, s'ouvrant par un tube effilé. On la pèse, on la chauffe à une température un peu supérieure à celle de la dissolution à analyser, puis on plonge sa pointe dans cette dernière en refroidissant la panse : le liquide pénètre aussitôt dans l'ampoule. Il suffit alors d'essuyer la pointe et de peser de nouveau l'ampoule pleine, pour connaître par différence le poids de dissolution qui a été prélevé et qui doit servir à l'analyse.

Il est encore plus commode d'employer une ampoule soufflée au sommet de l'angle d'un tube recourbé, c'est-à-dire une ampoule à deux orifices, de la peser et de l'emplir ensuite à la manière d'une pipette, en aspirant avec la bouche ou mieux à l'aide d'une trompe.

On peut enfin faire usage d'une pipette ordinaire, portée à la température de la dissolution par un séjour prolongé dans la même enceinte : on prélève avec elle une portion quelconque de la liqueur qu'on laisse écouler immédiatement après dans le vase où sera faite la pesée.

Quand la matière à dissoudre est pulvérulente et se sépare mal de la dissolution, au moyen d'un tube de caoutchouc on adapte à l'extrémité du tube qui prélèvera l'essai, un très petit ajutage en verre contenant un tampon de coton destiné à servir de filtre, et on le détache dès que l'on a prélevé la quantité de dissolution voulue.

Pour se mettre à l'abri d'erreurs dues aux impuretés du corps, il est nécessaire d'opérer sur une même masse de celui-ci, avec des doses successives de dissolvant. Les résultats fournis par les diverses dissolutions devront être concordants. Cette pratique est surtout indispensable pour les corps peu solubles dont le lavage a été imparfait.

291. Diffusion. — Lorsqu'on met en contact, sans les mélanger, deux liquides susceptibles de se dissoudre réciproquement, ces liquides se répandent spontanément l'un dans l'autre en se mêlant peu à peu et en donnant finalement une masse homogène. Ce fait auquel on donne le nom de *diffusion*, s'observe pour les gaz comme pour les liquides, mais il joue un rôle considérable dans la préparation des dissolutions aussi bien que dans les phénomènes qu'engendre le contact des dissolutions entre elles ou avec les dissolvants. C'est à ce point de vue que nous avons à nous en occuper ici.

On distingue la *diffusion simple* qui s'opère entre deux liquides mis en contact direct par superposition dans l'ordre de leurs densités décroissantes, de la diffusion à travers un septum ou *dialyse*, dans laquelle le contact ne s'effectue que par l'intermédiaire d'une membrane perméable.

La diffusion simple a été étudiée surtout, en superposant à une dissolution saline dans des vases verticaux allongés, soit de l'eau, soit une autre dissolution moins dense que la première; on l'a étudiée encore en plongeant dans un vase plein d'eau, un autre vase à ouverture un peu étroite, rempli de dissolution saline, et fermé par une plaque de verre qu'on enlevait ensuite en évitant l'agitation.

Graham a constaté que les diverses substances en dissolution ne se diffusent pas toutes avec la même vitesse; pour une substance donnée, la vitesse de diffusion, qui s'accroît d'ailleurs avec la température, est proportionnelle à la richesse de la solution. Les substances incristallisables telles que l'albumine, la silice, la gélatine, l'hydrate d'alumine, l'hydrate de peroxyde de fer, etc., se dialysent avec une lenteur extrême; sous le nom de *colloïdes*, Graham les a distinguées des *cristalloïdes*, c'est-à-dire des substances généralement cristallisables, qui se diffusent au contraire rapidement. C'est ainsi par exemple qu'il faut quarante heures pour diffuser un poids d'albumine égal à celui de l'acide chlorhydrique qui se diffuse en une heure dans des conditions identiques, et quatre-vingt-dix-huit heures pour le même poids de caramel.

D'autre part, le phénomène est d'autant plus rapide que l'écart de saturation est plus grand entre les deux liqueurs en présence. Ajoutons enfin que la diffusion des solutions salines peut entraîner des réactions; on conçoit, en effet, que, si les composants de la matière dissoute se séparent partiellement sous l'influence du dissolvant, puis se diffusent inégalement, l'équilibre se trouvera rompu et la décomposition progressera.

Quand on met en contact les dissolutions de deux corps qui n'exercent pas d'action chimique l'un sur l'autre, ces deux corps se diffusent à peu près comme si chacun d'eux se trouvait seul; toutefois la différence des diffusibilités semble un peu accrue par le mélange, et la séparation qui s'effectue ainsi est plus marquée

que les faits observés sur les corps isolés ne permettraient de le prévoir.

292. Dialyse. — L'interposition d'une membrane perméable ou *septum* ne modifie pas sensiblement le fait même de la diffusion; en variant la nature du septum, en employant de la gélatine en gelée, de l'albumine coagulée, une pellicule de collodion, une feuille de papier collé, une plaque de porcelaine dégourdie ou du papier-parchemin, on observe des résultats identiques en principe. Tous ces intermédiaires agissent comme une couche de liquide qui aurait été immobilisée, mais qui continuerait à fonctionner de la même manière par rapport à la diffusion.

L'usage des membranes solides, susceptibles d'empêcher le mélange mécanique des liquides et même de résister à une pression modérée, a permis de faire de la dialyse un mode d'application de la diffusion souvent très précieux. Il a permis aussi d'étudier le phénomène de la diffusion lui-même, à un point de vue différent des précédents, et d'établir la nature de ses relations avec l'*osmose*.

La diffusion est, avons-nous dit, une action réciproque des corps en présence. Lorsqu'on met en contact avec de l'eau pure, la solution aqueuse d'un sel très diffusible comme l'azotate de potasse, il n'y a pas seulement passage du sel dans l'eau pure, il y a en même temps pénétration de l'eau dans la solution saline et celle-ci se dilue. Si une membrane poreuse est interposée, elle est ainsi traversée par deux courants contraires, l'un plus rapide allant de l'eau vers la solution saline, l'autre moins énergique entraînant la solution saline vers l'eau. Toutefois, la nature du septum exerce une action très marquée sur les vitesses relatives de ces courants; elle peut aller jusqu'à renverser l'ordre de ces vitesses. En général, il résulte de ce double transport de matière, un accroissement rapide du volume de la solution saline. Ce fait peut être mis en évidence au moyen d'une cloche à douille, terminée à sa partie supérieure par un long tube, fermée en bas par une membrane, remplie de dissolution saline et plongée dans l'eau jusqu'à une certaine hauteur (*osmomètre* de Dutrochet); la prédominance du courant allant de l'extérieur à l'intérieur de la cloche (courant d'*endosmose*), sur le courant contraire (courant d'*exosmose*), se traduit par une ascension rapide du liquide dans

le tube vertical, c'est-à-dire par une augmentation de p dans la cloche.

293. Aujourd'hui on applique presque toujours la dia employant comme membrane le papier-parchemin (voy. ce plus rarement on se sert de vases en porcelaine dégourdie (Les instruments usités à cet effet portent le nom de *dialys*

Un dialyseur à paroi de porcelaine dégourdie consiste vase poreux, cylindrique, tel que ceux qui constituent les intérieures des piles à deux liquides : on place dans ce vas lution à dialyser et on le plonge dans un seau en verr d'eau.

Les dialyseurs ordinaires consistent en un anneau de ve in drique *mnpq* (fig. 163), évasé vers la partie supéri terminé en bas par un bourrelet d fixer la membrane; cet anneau pénèt un seau en verre CC', choisi de di convenable et sur lequel il repose bords, en *mq*. Pour tendre un pap chemin sur le dialyseur, on laisse sé dans l'eau pendant une demi-heu feuille de ce papier coupée de l deur voulue; le papier-parchemin, dur et corné lors sec, se gonfle dans l'eau qui le rend souple et extensi le tend en *np* sur le dialyseur en rabattant ses bords du bourrelet et en exerçant une traction suffisante pou disparaître les plis, on l'attache solidement au-des bourrelet par un cordonnet bien serré et enfin on quelques millimètres plus haut les parties qui débordent. férences de niveau entre l'intérieur et l'extérieur ne dev tarder à s'établir dès que l'appareil fonctionnera, il est imp pour éviter tout mélange mécanique, de veiller avec soin à la membrane ainsi tendue ne soit pas percée : on s'en as essuyant extérieurement le dialyseur et sa membrane introduisant de l'eau; le plus petit trou se manifeste par mation immédiate d'une tache d'humidité sur la surface ext du septum. D'ailleurs il est bon d'examiner le papier à c de vue avant de l'employer; dans ce but, on le mouille ab ment sur une de ses faces avec une éponge imbibée d'eau

FIG. 163. — Dialyseur.

ué, on voit l'humidité apparaître aussitôt sur l'autre face aux ints défectueux. Une feuille légèrement percée n'est d'ailleurs s absolument hors d'usage ; il suffit de déposer sur les trous un u d'albumine en solution concentrée et de chauffer pour que lbumine en se coagulant ferme suffisamment l'ouverture. Cette paration doit se faire de préférence sur la feuille tendue.

Au-dessus de la membrane, on place le liquide à dialyser, et ns le vase CC' on verse de l'eau pure; au contact du papier-rchemin, cette dernière se charge par diffusion de matières lines, devient plus dense et tombe au fond du vase, une nou-lle masse d'eau la remplaçant aussitôt, et les choses continuent nsi jusqu'à ce que l'équilibre final se trouve atteint. D'après cela, quantité d'eau placée au-dessous de *np*, intervenant seule dans pération, au moins en dehors d'une nouvelle diffusion dans la asse du liquide extérieur, il importe que le volume de liquide mpris entre les deux vases au-dessus de ce niveau, soit faible, st-à-dire que les deux vases aient des diamètres voisins l'un l'autre. Pour la même raison, il est préférable que l'épaisseur la couche liquide inférieure à *np* soit assez considérable. D'autre rt, il est bon de maintenir les niveaux à l'intérieur et à l'exté-eur du dialyseur, à peu près sur le même plan ; par cette pré-ution on évite l'action d'une pression trop forte qui détermine-it la distension de la membrane et par suite sa rupture, en ème temps qu'on diminue l'influence perturbatrice des fuites.

294. De nombreuses expériences permettent de rendre évidente fficacité de la dialyse. La suivante est l'une de celles qui four-ssent les résultats les plus frappants. Dans le vase intérieur, on ace une solution concentrée d'acide picrique, et on l'additionne teinture de tournesol en quantité suffisante pour la colorer rtement ; on met de l'eau dans le vase extérieur. D'après Graham, ns des conditions identiques, alors qu'il se diffuse $1^{gr},690$ d'acide rique, il se diffuse seulement $0^{gr},033$ d'extrait de tournesol; il ulte de là qu'au bout de quelque temps, l'eau du vase extérieur colorée en jaune pur par l'acide picrique, tandis que le liquide dialyseur a retenu la totalité, ou à très peu près, de la teinture tournesol.

295. On constate dans la même expérience, mais sous un

forme très amoindrie à cause de la faible solubilité de l'acide picrique, un fait qui a été déjà signalé plus haut (§ 292) et qui joue dans la pratique un rôle considérable lorsqu'on dialyse des solutions très chargées de certains sels; c'est le passage inverse d'une quantité d'eau parfois très grande, dans le dialyseur où le niveau du liquide va en s'élevant constamment; il devient même nécessaire dans beaucoup de cas, d'enlever une partie du liquide du dialyseur. La diffusion étant plus rapide quand la liqueur dialysée est concentrée, en évaporant le liquide ainsi prélevé et en introduisant de nouveau le résidu de l'évaporation dans le dialyseur, on active beaucoup l'opération.

Simultanément, à mesure que la dialyse se poursuit, le liquide extérieur se charge de plus en plus du cristalloïde dialysé et l'action se ralentit. Il est donc préférable de renouveler le liquide extérieur, ce qui maintient l'écart de concentration entre les deux liquides.

296. La rapidité de la dialyse est, en effet, une condition qu'on doit chercher à réaliser. Les colloïdes ne sont pas arrêtés par le septum; leur passage est seulement beaucoup moins rapide que celui des cristalloïdes. Comme le but à atteindre est une séparation aussi complète que possible, il faut donc rendre minimum la diffusion des premiers. Or, la proportion des colloïdes qui se trouvent dans les deux liquides en présence, varie peu pendant le temps relativement court de l'opération; il en résulte que le renouvellement du liquide extérieur n'intervient pas sensiblement à l'égard de ces substances; il n'en est pas de même de la durée de l'opération, cette durée augmentant proportionnellement leur quantité diffusée. S'il s'agit de séparer un colloïde tel que la gomme, l'albumine ou le peroxyde de fer soluble, des sels auxquels il est mélangé, on est conduit à renouveler d'une manière continue l'eau du vase extérieur. S'il s'agit, au contraire, de recueillir le cristalloïde, on doit chercher à limiter la dilution de la solution extérieure; dans beaucoup de cas cependant, on trouve avantageux d'employer un volume d'eau considérable, sauf à concentrer ensuite la solution diluée obtenue.

297. Graham a fait une application assez heureuse de la lyse à la toxicologie. Le plus grand nombre des principes de

isme animal qui s'opposent à la reconnaissance facile des sons dans les matières provenant des intoxications, se rangent mi les colloïdes; la diffusion permet dès lors de les séparer z nettement des poisons facilement diffusibles, comme l'acide nieux, les sels métalliques, l'émétique, la strychnine, la digie, la morphine, etc. L'appareil précédent (§ 293, fig. 163) rient très bien dans les recherches de ce genre; on peut uemment reconnaître directement dans la liqueur extérieure, aines de ces substances dont les réactions se trouvaient privement masquées par les colloïdes retenus sur le septum.

8. On se sert encore de dialyseurs d'une autre forme et constitués par anneaux cylindriques de gutta-percha ou même de bois, de diamètres que le plus petit pénètre dans le plus grand, en laissant entre eux un peu eu. On tend le papier-parchemin mouillé sur le plus petit anneau, en ttant largement sur celui-ci les bords de la feuille, et on recouvre le tout e grand anneau dans lequel l'ensemble pénètre à frottement et se trouve tenu serré. Cette monture, qui rappelle celle des tamis (§ 60), présente vantage particulier; les bords du papier pouvant être maintenus relevés oute la hauteur de l'anneau, l'application imparfaite du septum sur ce ier n'établit aucune communication entre les deux cellules, ainsi que arriverait avec l'appareil précédent. D'autre part, elle n'est pas imperble comme la monture en verre. On suspend un dialyseur de ce genre un vase contenant le second liquide, ou même quelquefois on le fait er sur ce dernier, ce qui n'est pas toujours sans danger à cause de l'augtation continue que la diffusion apporte au poids du système flottant, mais ntient l'égalité de pression entre les deux parties de l'appareil.

9. Les appareils précédents ont l'inconvénient de ne mettre en fonction ne surface relativement restreinte de membrane; or la rapidité de l'acest proportionnelle à cette surface. Dans les préparations, c'est là un nvénient considérable. On a imaginé divers appareils qui permettent érer avec des surfaces de membrane plus développées, tel est l'*osmogène* Dubrunfaut a introduit dans l'industrie sucrière et que nous devons nous ier à nommer ici. Nous en tenant aux instruments en usage dans les ratoires, nous indiquerons un dispositif beaucoup moins parfait, mais qui ige aucun instrument spécial. On façonne une feuille de papier-parchemin ide en forme de filtre à plis (voy. ce mot), on place la poche ainsi disposée un entonnoir qu'elle dépasse notablement vers le haut, puis on suspend semble dans un vase profond où il pénètre entièrement; on garnit la ie en papier de solution à dialyser, et on verse dans le vase le second ide, de l'eau ordinairement, en élevant le niveau un peu au-dessus du l supérieur de l'entonnoir, mais non jusqu'au bord du papier. Dans ces litions, l'eau qui s'interpose entre le papier et l'entonnoir, se charge par

dialyse de matière saline, devient plus dense, tombe dans le vase par
douille de l'entonnoir et se trouve remplacée par de nouvelle eau qui arri
au contact du papier en passant par-dessus le bord supérieur de l'entonnoi
On peut placer plusieurs entonnoirs ainsi disposés dans un même vase de
on renouvelle le liquide. Cet arrangement convient très bien pour la pr
paration des colloïdes; dans ce cas, on peut même maintenir dans le va
extérieur un courant d'eau continu. Ajoutons qu'il est bon de remplir incom
plètement les sacs en forme de filtre, pour éviter les débordements q
pourrait occasionner l'augmentation de volume du liquide à dialyser; tout
fois, la forme évasée des entonnoirs rend cet accident moins fréquent.

CHAPITRE X

SOLIDIFICATION

)0. Solidification. — Étant donné un composé liquide, si
e soumet à une réfrigération croissante, il arrive une tempé-
re à laquelle ce composé change d'état physique et se soli-
. Parfois le changement d'état est lent et la substance prend
consistance de plus en plus grande, mais le plus souvent il
complit brusquement. Dans ce dernier cas, la température de
lification du corps est d'ordinaire identique à la température
usion, et reste constante pendant toute la durée du phéno-
ie. Celui-ci est, en effet, inverse de la fusion ; il détermine un
gement de chaleur égal à l'absorption occasionnée par le
nomène contraire (§ 211) : la chaleur latente de fusion devient
eur sensible pendant la solidification. De même le change-
t de volume qui accompagne la solidification, est égal et de
contraire au changement de volume éprouvé pendant la
n.

)1. Surfusion. — Certaines anomalies viennent fréquemment
bler la netteté des faits précédents. Elles sont dues à la *sur-*
n qui présente avec la sursaturation (§ 272) des relations
étroites. Il arrive, en effet, qu'un corps liquide se refroi-
au-dessous de son point de fusion, sans se solidifier ; il
lors *surfondu*. Mais si on vient à y introduire un fragment,
etit qu'il soit, du même corps solidifié ou d'un corps iso-
phe, le changement d'état se produit et la température de
asse remonte aussitôt à la température de fusion où elle se
ntient pendant toute la durée de la transformation. Cette
e est dès lors en relation avec la vitesse du refroidisse-
t. Les traitements que le corps a subis peuvent également
aîner quelques perturbations dans la température de fusion.
ainsi que le soufre octaédrique chauffé jusqu'à 121°, se soli-

difie à 117°,4, tandis qu'il change d'état à 112°,2 s'il a ét jusqu'à 170° (M. Gernez).

302. Détermination de la température de solidification. — Dans de verre *v* (fig. 164), on introduit 5 à 6 grammes de liquide et on y p thermomètre sensible *t* qu'on r par un bouchon percé. On le tube dans une enceinte méta plongée elle-même dans un une température inférieure de fusion; par exemple, on r B un mélange réfrigérant a Enfin on protège le tout des ac térieures par une enveloppe choses étant ainsi disposées, o que le thermomètre *t* baisse r ment. A une température donn ou inférieure au point de thermomètre s'arrête ou m monte et se maintient quelq stationnaire. La température dique alors est le *point de s tion*. Lorsque la surfusion sionne l'ascension du ther dès que la solidification comm par trop marquée, comme e rait entraîner des erreurs, on refroidissement se produire une température un peu infé point de fusion, et soulevan ment le bouchon qui porte le mètre *t*, on projette dans le tube une parcelle de matière solide, replace immédiatement le thermomètre.

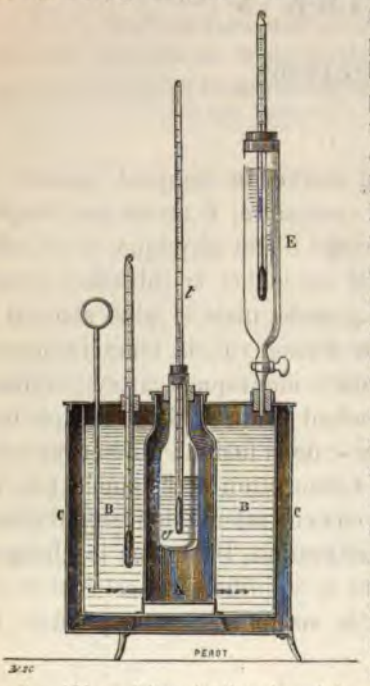


Fig. 164. — Détermination du point de solidification.

Il est indispensable d'agiter la masse avec le thermomètre lui-m moment de la solidification afin d'assurer l'homogénéité de sa tempér

Si le corps expérimenté est solide à la température ordinaire, on même ; seulement, on place en B un liquide qu'on porte préalableme température supérieure au point de fusion. La liquéfaction du corps d'abord, puis le système disposé comme il a été dit, se refroidissa peu, la solidification s'opère et s'observe avec les précautions indiq entonnoir à robinet E qui permet d'introduire dans le bain B, du liqui ou froid, suivant qu'on veut le réchauffer ou le refroidir, rend plus pratique de l'opération.

303. Solidification des corps dissous. — Quand une saturée se refroidit, ou bien quand elle perd par évapor

rement, une partie du dissolvant, la matière dissoute se are en quantité correspondante ; elle prend en même temps at solide si la température est inférieure à son point de fusion, ce phénomène s'accompagne des mêmes circonstances phy- ues que lorsqu'il s'effectue en l'absence du dissolvant.

Suivant les circonstances dans lesquelles s'accomplit ainsi la idification, on distingue la *cristallisation* et la *précipitation*.

1.

CRISTALLISATION

304. Cristallisation. — Dans les conditions ordinaires, les rps en se solidifiant affectent une forme particulière, géomé- que, susceptible d'être rattachée à une forme simple et con- nte pour chaque substance ; autrement dit, les corps en se idifiant, soit dans leur propre masse fondue, soit dans les ssolutions, soit même par condensation de leur vapeur, *cristal- ent*. Les cristaux qu'ils constituent ainsi sont d'autant plus lumineux que la cristallisation s'est opérée plus lentement en dehors de toute agitation.

Étant donnée une substance fondue ou dissoute qui cristallise en sence de matières étrangères, tenues avec elle en fusion ou en solution, on constate que les cristaux formés ne contiennent pas matières étrangères en présence, celles-ci restant dans le ide. Ce fait a conduit les chimistes à utiliser la cristallisa- pour effectuer la purification des corps souillés de principes ngers ; cette opération est devenue le moyen le plus parfait t on dispose pour approcher de la pureté absolue. Toutefois, s la pratique, certaines circonstances viennent troubler la teté des résultats. Tout d'abord, il est à peu près impossible de arer entièrement les cristaux du liquide dans lequel ils ont pris ssance, c'est-à-dire de l'*eau mère* : or ce liquide, qui adhère à r surface, a gardé les impuretés en dissolution. D'un autre é, beaucoup de cristaux se forment en laissant inclus entre les nelles qui les constituent, des espaces très petits occupés par l'eau mère impure. Enfin les corps isomorphes et, par excep- n, certains composés qui ne présentent pas entre eux les rela-

tions étroites de l'isomorphisme, ont la propriété de se mélanger dans un même cristal.

On conçoit cependant que, dans la généralité des cas, en isolant autant que possible les cristaux du liquide et en les soumettant à une nouvelle cristallisation par fusion ou par dissolution, on les obtienne beaucoup plus purs qu'après la première. Et ainsi d'une troisième. Des cristallisations répétées un nombre de fois suffisant, permettent donc de se rapprocher beaucoup de la pureté complète, les eaux mères de chacune d'elles contenant une très forte proportion des impuretés du produit dont elles proviennent.

Quand plusieurs sels coexistent dans une dissolution, la cristallisation fournit un moyen de les séparer, leur dépôt ne s'effectuant pas simultanément lorsque leurs solubilités ne sont pas identiques.

Les applications de la cristallisation donnent un intérêt particulier aux méthodes au moyen desquelles on la produit. Ces méthodes sont au nombre de trois, mais elles peuvent en outre se modifier dans les détails d'application. On opère *par voie humide*, *par fusion* ou *par volatilisation*.

305. CRISTALLISATION PAR VOIE HUMIDE. — Dans ce procédé les cristaux sont obtenus par dépôt dans une dissolution faiblement sursaturée. On provoque cette sursaturation limitée et par suite ce dépôt, soit en refroidissant lentement la liqueur saturée, soit en l'évaporant, soit enfin en diminuant la solubilité du corps dans son dissolvant, par addition à ce dernier d'un liquide miscible avec lui. Ajoutons que les corps peuvent être obtenus cristallisés en provoquant leur formation au sein des liqueurs par des réactions lentes de diverses natures.

Dans le premier cas, c'est-à-dire pour faire une *cristallisation par refroidissement*, on prépare comme il a été dit (§ 274 et suivants) une dissolution saturée du corps dans un liquide convenablement choisi et porté à une température suffisamment élevée. On décante cette dissolution, on la filtre chaude si des matières en suspension rendent cette précaution nécessaire, puis on l'introduit toujours chaude dans une capsule de porcelaine ou dans un cristallisoir. On ferme le vase au moyen d'une lame de v reposant sur les bords, ou mieux encore d'une feuille de pa

er maintenue tendue. Lorsque, pendant la décantation ou
ration, la cristallisation a commencé à s'effectuer, on élève
npérature de la masse filtrée dans le vase même où doit
rer la cristallisation, et on redissout ainsi les cristaux confus
e sont déposés. On abandonne ensuite au refroidissement.
ır avoir des cristaux volumineux, le refroidissement doit
ent. Si la quantité sur laquelle on opère est considérable,
ısse de la dissolution suffit pour assurer cette condition de
ır. Dans le cas contraire, en enveloppant le vase de laine ou
déposant dans de la sciure de bois, en un mot en l'entou-
de substances mauvaises conductrices de la chaleur, on re-
sa réfrigération. On peut encore, et cela est un des procédés
us avantageux, plonger le vase dans un liquide chaud, dans
d'un bain-marie par exemple ; l'air devant enlever la chaleur
lui-ci pour abaisser la température de l'ensemble, il suffira
endre un poids de liquide chaud assez considérable, pour
e le refroidissement aussi lent qu'on le voudra. Les instru-
s d'économie domestique connus sous le nom de marmites
giennes, instruments qui empêchent le refroidissement des
s qu'on y renferme, conviennent à la production des cristaux
nineux par cette méthode.
ntervention d'une sursaturation trop avancée doit être
: elle détermine une cristallisation d'autant plus rapide
e a été elle-même plus prononcée. Pour l'écarter, il faut
soin d'introduire de temps en temps dans la dissolution un
du corps à obtenir, jusqu'à ce que la cristallisation ait
encé.

5. Si l'on se propose seulement de réaliser la purification du
, il est préférable de ne pas chercher à produire des cristaux
t volumineux et de faire une *cristallisation troublée*. Dans
t, on refroidit brusquement la dissolution, en plongeant le
ui la contient dans de l'eau maintenue froide et on agite
nt toute la durée de la cristallisation. La matière se dépose
en quelques instants, sous la forme d'une poudre cristalline.
etits cristaux ainsi préparés présentent beaucoup moins que
istaux volumineux, des cavités dans lesquelles se loge
mère. On les essore, puis on les lave rapidement avec une
quantité de dissolvant pur, en employant le même procédé

que pour les essorer (voy. *Essorage*). En dehors de son efficacité, qui est remarquable au point de vue de la purification, la cristallisation troublée présente l'avantage d'être très prompte et de permettre d'effectuer successivement plusieurs opérations dans un temps court. Une dernière cristallisation peut d'ailleurs être faite à la manière ordinaire et fournir des cristaux bien développés.

307. La *cristallisation par évaporation du dissolvant* se prête, au contraire, beaucoup mieux à la préparation des beaux cristaux qu'aux purifications.

A la température ordinaire, on place la solution saturée dans un cristallisoir que l'on recouvre d'une feuille de papier à filtrer tendue sur ses bords, et on dépose le tout dans un endroit bien ventilé, mais dont la température varie peu, dans une cave par exemple. Les vapeurs émises par le dissolvant qui doit être suffisamment volatil, traversent le papier, la concentration s'opère lentement et les cristaux se déposent sur le fond du vase. Ces cristaux prennent ainsi peu à peu une forme aplatie, la couche du liquide qui leur donne naissance et qui est la plus dense, s'étalant elle-même sur le fond. On peut éviter cette déformation en les retournant de temps en temps. Il est encore préférable de placer dans le cristallisoir, en même temps que la liqueur saturée, quelques cristaux déjà formés; ces derniers *se nourrissent*, augmentent de volume et, si on les retourne fréquemment, s'accroissent avec régularité (Leblanc); en même temps, on évite par là que des cristaux nombreux se déposent simultanément parce que la sursaturation s'est produite avant le commencement de la solidification; ces cristaux se serrent, s'accolent entre eux et se déforment.

308. L'usage du cristallisoir ne convient ici qu'avec les véhicules peu volatils, l'eau par exemple; avec l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc., sa surface très développée permet une évaporation trop rapide et la cristallisation devient confuse. Les solutions faites avec les liquides de ce genre sont préférablement introduites dans des fioles à fond plat, dont on bouche incomplètement le col par un papier à filtrer : la diffusion de la vapeur dans l'air se trouvant ainsi retardée, les cristaux se forment lentement et par suite avec régularité.

S'agit-il au contraire d'activer l'évaporation, on agit comme pour une dessiccation : on place la solution sous une cloche avec un vase contenant un réactif capable d'absorber le dissolvant, autrement dit sous une cloche à dessécher (§ 261). Dans le cas des solutions aqueuses, lequel est le

quent, les réactifs employés sont l'acide sulfurique concentré ou le chlore de calcium. On peut même augmenter la volatilisation du liquide en faisant le vide dans la cloche (§ 265). Il est bien évident que la nature de la matière absorbante doit varier avec celle du véhicule à absorber.

Dans certains cas, notamment lorsque la viscosité des liqueurs froides s'oppose à la cristallisation, on est obligé d'opérer à une température plus élevée. On place alors le cristallisoir dans une étuve chaude et bien ventilée. Les cristaux de sucre candi sont obtenus de cette manière, beaucoup plus, il est vrai, par le refroidissement lent du sirop que par sa concentration.

Il est important de remarquer que la température à laquelle se fait la cristallisation influe souvent sur le composition des cristaux : les sels, par exemple, se déposent avec des proportions d'eau de cristallisation différentes, suivant les conditions de température dans lesquelles on opère.

309. La troisième méthode par voie humide, la *cristallisation par modification du dissolvant*, est surtout applicable aux substances trop solubles dans un liquide pour que leur cristallisation puisse s'y faire aisément. Elle consiste à ajouter au dissolvant un autre liquide susceptible, par son mélange avec lui, de diminuer ou d'annuler la solubilité du composé à obtenir en cristaux.

Soit un sel très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dont la solubilité va en diminuant dans les liqueurs aqueuses de plus en plus alcooliques. En versant de l'alcool dans la solution aqueuse concentrée, on détermine la séparation brusque du sel, sous forme de petits cristaux, c'est-à-dire sa cristallisation troublée.

Pour l'obtenir en cristaux plus volumineux, on peut placer la solution dans un vase allongé, tel qu'une éprouvette à pied, et au moyen d'un tube à entonnoir, verser doucement l'alcool à la surface, en évitant tout mélange et en maintenant la superposition des deux liqueurs inégalement denses. On abandonne le tout au repos, après avoir bouché le vase. L'alcool se diffuse peu à peu dans la solution aqueuse et la séparation du corps dissous devient de moins en moins soluble, ne s'effectuant que lentement, donne naissance à des cristaux souvent très volumineux. On peut opérer de même avec l'éther ordinaire superposé à une solution dans le sulfure de carbone, etc.

Il est bon de ne pas amener la solution primitive à une trop grande concentration; cela pourrait donner lieu à la formation

entre les deux couches liquides, d'une croûte solide, impénétrable, arrêtant la diffusion.

Un exemple d'un autre genre est fourni par certains corps insolubles dans l'eau, mais solubles dans le même liquide chargé de gaz carbonique. Leur dissolution abandonnée dans l'atmosphère, perd lentement le gaz qu'elle renferme ; cette modification entraîne une diminution progressive de la solubilité du corps et celui-ci se dépose sous forme de cristaux.

310. La *cristallisation par réaction* dont il nous reste à parler, peut prendre les formes les plus diverses. On en a tiré dans ces dernières années, un parti intéressant pour la reproduction artificielle des minéraux cristallisés. Elle consiste le plus souvent à effectuer certaines réactions dans des conditions de lenteur aussi prononcées que possible. C'est ainsi, par exemple, qu'en provoquant, par l'action d'un courant électrique d'une faiblesse extrême, la formation de certains composés d'ordinaire amorphes, on obtient ceux-ci en cristaux nettement définis (A. Becquerel). C'est ainsi également qu'en faisant réagir, par diffusion au travers d'une membrane ou plus simplement par diffusion entre deux solutions superposées, des substances qui mélangées brusquement, donnent des précipités non cristallins, on forme les mêmes produits cristallisés. C'est ainsi enfin qu'en maintenant longtemps à certaines températures, des corps mélangés qui ne réagissent pas à la température ordinaire, on détermine des réactions lentes dont les produits sont cristallisés.

Les modes d'application de la cristallisation par réaction, varient forcément avec les réactions elles-mêmes, c'est-à-dire à l'infini. Ils se prêtent donc mal à une généralisation qui seule doit nous arrêter ici.

311. Cristallisation par fusion. — Elle exige des précautions analogues à celles qui ont été recommandées pour la cristallisation par voie humide et par refroidissement (§ 305). La lenteur et la régularité du refroidissement sont ici encore les conditions principales de la production de cristaux nets.

Dans un vase approprié à la nature de la matière, on fond celle-ci sans la surchauffer, puis on laisse refroidir aussi lentement que possible. Les cristaux ne tardent pas à se former.

laisse la cristallisation se continuer, ils deviennent bientôt assez abondants pour s'enchevêtrer les uns dans les autres et le produit se change finalement en une masse confuse; on n'obtient d'ailleurs ainsi aucune séparation de liquide et par suite, aucune purification. Mais si, au moment où une quantité convenable de cristaux s'est déposée, on décante la matière restée liquide, on obtient des cristaux nets, bien dégagés, et la séparation d'une grande partie des impuretés.

Quelquefois, si on laisse libre accès à l'air froid, la cristallisation se fait d'abord à la surface du bain fondu; il est alors nécessaire, pour pouvoir décanter le liquide, de percer la croûte superficielle, au moyen d'une tige chaude et en deux points diamétralement opposés.

Cette méthode est surtout usitée pour les métaux ainsi que pour quelques autres substances, le soufre notamment.

312. CRISTALLISATION PAR SUBLIMATION. — Le passage de l'état de vapeur à l'état solide peut servir également à la production des cristaux. Il en est ainsi pour les corps dont le point de fusion est peu éloigné de la température à laquelle ils se volatilisent notablement.

Tous les modes de sublimation (§ 247 et suivants) sont applicables à la production des cristaux, chacun d'eux devant être préféré aux autres dans des cas particuliers.

313. On utilise fréquemment une méthode de production de corps cristallisés qui se rapproche du procédé par sublimation, bien qu'elle en diffère par le point de départ. Au lieu de partir du corps tout formé et de le volatiliser, on lui donne naissance dans la vapeur elle-même, autrement dit on opère par réaction. On fait arriver dans une même enceinte deux ou plusieurs vapeurs, capables d'engendrer par réaction un corps solide; ce dernier se dépose alors en cristaux qui s'accroissent peu à peu. C'est ainsi qu'en produisant simultanément, à haute température et dans un creuset, d'une part des vapeurs de fluorure d'aluminium et d'autre part des vapeurs d'acide borique, il se forme du fluorure de bore qui s'échappe et de l'alumine qui cristallise; en pratique, on place dans le fond du creuset le fluorure d'aluminium, on superpose à ce composé un creuset de platine, suspendu dans le premier et contenant de l'acide borique, puis on chauffe le tout: les cristaux d'alumine se déposent à la partie supérieure du grand creuset (H. Sainte-Claire Deville et M. Caron). On conçoit qu'un semblable procédé soit susceptible d'être varié à l'infini.

2.

PRÉCIPITATION

314. Précipitation et précipité. — La séparation d'un co effectuée rapidement et sous forme très divisée, au sein d liquide renfermant ce corps ou des substances capables d produire, constitue la précipitation. Cette opération présente relations étroites avec la cristallisation troublée, étant faites restrictions que le nom de précipitation s'applique aussi bien séparation des substances amorphes ou même liquides, q celle des substances cristallisées, et qu'on le réserve à peu p exclusivement à celles de ces substances dont la solubilité faible dans le liquide employé. On nomme *précipité* la mat séparée par précipitation, et *précipitant* le réactif qui déterm la précipitation.

La précipitation se produit de deux manières différent 1° en mettant en présence au sein du liquide et à l'état diss des réactifs susceptibles de donner naissance au précipité, par déplacement, soit par double décomposition ; 2° en di nuant de diverses manières la solubilité du corps dans son solvant.

Le but que l'on se propose d'atteindre en précipitant substance, est de la préparer ou de la purifier. En chimie an tique, la précipitation est surtout pratiquée dans les cas où est aussi complète que possible ; on l'applique alors au dosag l'un des éléments renfermés dans le précipité.

315. Précipitation par réaction. — Dans le premier n de précipitation cité plus haut, le réactif ajouté à la dissolu peut être *solide*, *liquide* ou *gazeux*.

Les *réactifs solides* doivent être introduits dans la liq sous la forme qui leur donne la plus grande surface d'action plus on doit, par l'agitation, renouveler les surfaces de con Une lame de zinc, par exemple, étant introduite dans une d lution de sulfate de cuivre, forme du sulfate de zinc et préc le cuivre sous la forme d'une masse noire et spongieuse : la

pitation sera d'autant plus rapide que la surface de la lame ra plus développée et que, par une action mécanique, on déga- ra plus fréquemment cette surface de la mousse de cuivre étallique qui la recouvre et s'oppose au renouvellement de la queur saline en contact avec elle.

Si le réactif solide est dense et pulvérent, il tend à gagner le nd du vase et à s'y accumuler, de telle sorte que la majeure rtie du liquide échappe à son action. C'est ainsi que lors- l'on agite une solution de certains sels métalliques avec du rbonate de baryte pulvérisé, les métaux de ces sels sont pré- ités sous diverses formes; mais si l'on n'agite pas, le carbonate baryte se dépose au fond du récipient dans lequel on opère et précipitation ne tarde pas à s'arrêter.

La précipitation par les solides est toujours lente et par suite fréquemment utilisée. Cependant on emploie quelquefois réactifs solubles à l'état solide, dans le but de ne pas diluer antage des liqueurs déjà étendues.

316. Les *réactifs liquides* ou les réactifs en dissolution, sont utés lentement à la liqueur à précipiter, soigneusement re- ée avec un agitateur (§ 157). On évite ainsi la présence en une tie de la masse, d'un grand excès de précipitant susceptible de difier la réaction. Les proportions des réactifs doivent, en effet, e exactement dosées; elles correspondent le plus souvent aux lications fournies par la théorie de la double décomposition ou déplacement à accomplir. La même précaution est en outre idue nécessaire par ce fait que l'un des réactifs resté en excès s la liqueur, peut communiquer à celle-ci la propriété de redis- idre une quantité plus ou moins grande du précipité d'abord mé.

Lorsque la teneur en réactifs des liquides dont on se sert, n'est connue, pour éviter l'excès de l'un des corps réagissants, on cède par tâtonnements. A l'une des liqueurs, on ajoute peu à la seconde, en agitant soigneusement; de temps en temps, on sse déposer le précipité et on verse quelques gouttes de préci- ant dans le mélange éclairci; si le précipité qu'elles engen- nt est abondant et serré, cela montre que l'addition d'une nde quantité de précipitant est encore nécessaire. Quand, au ntraire, le précipité formé est faible, on ajoute le précipitant

avec circonspection jusqu'à complète précipitation. Celle-ci est indiquée par l'absence de trouble consécutif à une addition de précipitant dans la solution éclaircie.

La concentration des liqueurs est aussi fort importante. Certains corps volumineux et de consistance gélatineuse, tels que l'oxyde de fer ou l'alumine, ne doivent être précipités que dans des liqueurs diluées; sinon, ils sont en même temps très serrés, ne se laissent pas pénétrer par les liquides et ne peuvent être que difficilement purifiés par lavage des matières étrangères solubles qu'ils emprisonnent.

La précipitation par réaction peut avoir lieu à froid ou à chaud. Dans le premier cas, on opère dans les vases cylindriques dits *vases à précipiter* ou dans les verres à expérience (§ 154, p. 116). Dans le second, on fait usage des *vases à précipitation chaude* (§ 155, p. 118). Pour précipiter à chaud, on chauffe d'abord une des liqueurs, puis on y verse le précipitant en agitant sans cesse. Dans certains cas, cette addition doit être faite assez lentement pour ne pas refroidir sensiblement la masse, la formation du précipité ne s'opérant pas de même à une température élevée qu'à une autre plus basse. C'est ainsi que le sulfate de baryte précipité dans une liqueur bouillante et avec la précaution indiquée, est facile à séparer de la liqueur par filtration, tandis qu'il est en poussière assez fine pour passer au travers des filtres, quand on le forme à plus basse température. On peut même chauffer les deux liqueurs à mélanger.

317. Les *réactifs gazeux* sont employés de deux manières. Tantôt on dissout le gaz dans une liqueur avec laquelle on opère ensuite comme avec la solution d'un réactif quelconque. Tantôt on fait arriver le gaz par un tube de verre jusqu'au fond du vase contenant la dissolution du corps à précipiter; le courant gazeux doit être assez lent pour que les bulles soient bien séparées et réagissent aussi complètement que possible avant de gagner la surface du liquide.

La seconde manière est de beaucoup préférable à la première. Celle-ci a l'inconvénient grave d'introduire dans les liqueurs des volumes parfois considérables de dissolvant; on l'emploie cependant lorsqu'il s'agit de petites quantités de matière et surtout dans les essais qualitatifs, tant à cause de sa simplicité d'a

cation que de la facile conservation de certaines solutions gazeuses.

Pour les gaz doués d'une solubilité extrême dans l'eau, comme l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque, les solutions sont d'un usage constant.

318. PRÉCIPITATION PAR DIMINUTION DE LA SOLUBILITÉ. — La précipitation des corps par réaction est la plus usitée ; nous dirons seulement quelques mots sur la précipitation par diminution de la solubilité.

Cette diminution peut être produite par des variations de température. Nous avons vu (§ 314) que la cristallisation troublée, obtenue par refroidissement brusque et agitation d'une solution concentrée à chaud, est une forme de la précipitation. Inversement, les substances moins solubles à chaud qu'à froid, se précipitent lorsqu'on élève la température de leur dissolution : c'est ainsi qu'en portant à l'ébullition une dissolution aqueuse et froide de citrate de chaux, ce sel se précipite ; c'est ainsi encore qu'une dissolution aqueuse de sulfate de chaux saturée à 35°, se trouble par précipitation quand on la chauffe à 100°, etc.

L'addition d'un second liquide à la dissolution peut aussi diminuer la solubilité du corps dissous et entraîner sa précipitation. En ajoutant de l'alcool aux solutions aqueuses d'un très grand nombre de sels peu solubles ou même tout à fait insolubles dans l'eau alcoolisée, on précipite ces composés. On se sert de la même pratique pour la cristallisation (§ 309). Elle est fort souvent appliquée à la purification de diverses substances organiques incristallisables : on précipite celles-ci au sein d'un liquide capable de retenir les impuretés en dissolution ; on traite ainsi notamment certaines matières résineuses par dissolution dans l'alcool fort et addition d'eau.

319. PRÉCIPITATION FRACTIONNÉE. — Le fractionnement des précipités est un moyen de purification ou de séparation très efficace. Lorsqu'à un liquide contenant en dissolution un mélange de deux corps, tous deux précipitables par un troisième, on ajoute peu à peu une dissolution de ce troisième corps, l'action du réactif ainsi ajouté peut n'être pas égale sur les deux composés mélangés ; les produits des deux réactions n'existent pas dès lors en quantités constantes dans toutes les portions du précipité formées successivement,

l'un d'eux étant plus abondant dans les premières, tandis que l'autre prédomine au contraire dans les dernières. Dans ces conditions, en fractionnant le précipité formé, on sépare souvent dans une ou plusieurs des fractions, la totalité de l'un des produits. Il suffit, en pratique, d'ajouter le précipitant par portions, et de séparer, avant l'addition de chacune de ces portions, le précipité engendré par la précédente.

Le fractionnement s'applique de même à la précipitation par diminution de solubilité; on conçoit, en effet, que l'addition d'un second liquide au sein de la dissolution, ne fasse pas varier de la même manière la solubilité de deux corps mélangés.

320. Précipitation électro-chimique. — L'électrolyse de certaines solutions métalliques provoque la précipitation du métal qu'elles renferment. Cette précipitation forme la base de la galvanoplastie et des arts qui s'y rattachent. On verra plus loin qu'on l'utilise aussi en analyse. Toutefois, elle constitue un cas trop spécial pour que nous nous y arrêtions ici.

CHAPITRE XI

SÉPARATION MÉCANIQUE DES CORPS NON MISCIBLES

321. La séparation mécanique des liquides et des corps non miscibles avec eux, est l'une des opérations qui s'exécutent le plus souvent en chimie. Les difficultés qu'elle présente dépendent surtout de l'état physique des matières à isoler. Les moyens employés devant être appropriés à ces états physiques, sont nécessairement nombreux; nous étudierons successivement la *décantation*, la *filtration*, l'*expression*, l'*essorage* et le *lavage*.

I.

DÉCANTATION

322. La décantation a pour but de séparer un liquide d'un solide ou d'un autre liquide non miscible avec lui, mais qu'il tient en suspension; elle agit par deux opérations successives, le *dépôt* et la *séparation* de ce dépôt du liquide qui le surnage.

323. Dépôt. — Le dépôt se fait spontanément lorsqu'on abandonne le mélange des deux corps à un repos prolongé. Il n'est possible que lorsque les matières à séparer présentent des densités différentes. Il est d'autant plus lent que celle de ces matières qui se dépose, est plus finement divisée; il est très notablement retardé dans les liqueurs visqueuses.

La forme du vase dans lequel on abandonne le mélange au repos, n'est pas indifférente. Si les parois présentent en un autre endroit que le fond, des parties inclinées ou horizontales, pouvant retenir dans sa chute le corps qui se dépose, ce corps ne se trouvera pas réuni tout entier au fond du vase; les portions restées suspendues, se mélangeront au liquide surnageant et le troubleront quand on viendra à enlever celui-ci pour le séparer

du dépôt. Les vases cylindriques ou les vases coniques, à ou ture plus étroite que la base, doivent donc être préférés.

Sauf dans les opérations faites sur des matières très den sous l'influence d'agitations très faibles, dues notamment à variations de température, quelques particules solides sont pres toujours entraînées dans le liquide; le dépôt est donc rarem complet; en outre la décantation ne peut séparer le liquide mouille le dépôt; enfin le mélange occasionné par les mo ments au moyen desquels on enlève le liquide éclairci, sent également des perturbations. Ces circonstances font la décantation n'est, d'ordin qu'une préparation à des mode séparation plus exacts.

Fig. 165. — Décantation.

324. Décantation par épan ment. — Le dépôt effectué penche doucement et régul ment le vase jusqu'à ce qu liquide clair arrive à son l en évitant toute secousse et mouvement inutile. On appl alors sur le point où doi faire l'écoulement une bag de verre tenue verticale (fig. 165), de manière à di le jet de liquide vers un se vase destiné à le recevoir, on continue le mouvement mencé. Pendant l'écoulement, le dépôt se déplace pour gagn partie la plus basse du vase incliné; ce déplacement ent la mise en suspension d'une petite portion de la substance posée et son soulèvement dans le liquide décanté. On arrê moment où l'entraînement est assez abondant pour troubler blement le liquide qui s'écoule. Quand on décante sur un destiné à retenir toute trace du solide, et qu'on ne peut, à de l'insuffisance de son volume, décanter d'un seul coup to liquide, si en arrêtant l'écoulement on redresse le vase, résulte un déplacement du précipité contraire du précéden un nouveau mélange du solide avec le liquide. Pour l'évite

ıe pas le vase dans la position verticale, on le redresse ıt de façon à faire cesser l'écoulement, et on le fixe dans ıition au moyen d'un support, jusqu'à ce qu'on puisse nouveau le liquide.

ılique le même moyen, mais moins facilement, à la sépa- un dépôt liquide.

ːn analyse surtout, il est nécessaire de ne perdre aucune du liquide décanté; or il arrive fréquemment que ce 'écoule, en suivant par capillarité la paroi extérieure du st cet accident que l'application de la baguette au point ıent, est destinée à éviter. On le rend plus rare encore sant très légèrement le bord du vase avec une substance liquide ne pas, avec du le la vaseline ple, s'il s'agit ırs aqueuses; capillaire de se trouve primée.

Fig. 166. — Entonnoirs à décantation.

Décantation entonnoirs. que le dépôt le, la séparait très facilement au moyen de l'*entonnoir à robinet*. Ce (fig. 166, A) la forme d'un r ordinaire, mais porte vers le sommet du cône et à la de la *douille*, c'est-à-dire en haut de la partie cylin- un robinet de verre permettant d'ouvrir ou de fermer ille. On dispose l'instrument sur un support, la douille ticale et le robinet fermé, puis on y verse le mélange des uides. On laisse déposer, en recouvrant au besoin l'en- ar une plaque de verre. Lorsque le liquide le plus dense emblé au fond, on ouvre doucement le robinet, et on

laisse la couche inférieure s'écouler lentement dans un vase placé au-dessous. Au moment où le liquide surnageant se présente à l'entrée de la douille, on ferme rapidement le robinet. Il faut éviter de laisser prendre à la masse un mouvement giratoire qui déterminerait l'entraînement du liquide supérieur; si ce fait vient à se produire, au moyen d'un agitateur de verre, on imprime au contenu de l'entonnoir un mouvement en sens contraire de celui qui tend à s'établir.

L'entonnoir à robinet peut être remplacé par un entonnoir ordinaire, à l'extrémité duquel on fixe, par un fragment de tube en caoutchouc, un petit robinet de verre; on peut même fermer le même entonnoir à l'aide d'un tube de caoutchouc écrasé par une pince à ressort de Mohr (fig. 166, B), lequel fonctionne comme un robinet : s'ouvrant quand on presse sur le ressort de la pince, se fermant quand on abandonne celle-ci à elle-même. Enfin, par un arrangement plus simple encore, on ferme parfois la douille de l'entonnoir au moyen d'un bouchon de liège de grosseur appropriée, qu'on déplace ou qu'on replace rapidement lorsqu'on veut livrer passage au liquide ou l'arrêter.

FIG. 167. — Récipients florentins.

327. RÉCIPIENT FLORENTIN.—Cet appareil, appelé aussi *vase florentin*, permet d'effectuer la décantation d'une manière continue, lorsque les corps à séparer sont deux liquides de densités différentes. Il n'est autre chose qu'une carafe de verre R (fig. 167), portant soudé à sa partie inférieure un tube MN, qui se relève en forme de col de cygne jusque vers la moitié de la hauteur du goulot. Le mélange des deux liquides arrivant dans la carafe par le goulot O, se sépare en deux couches, le plus dense gagnant le fond du vase et le plus léger surnageant. Le niveau s'élevant peu à peu, il arrive un moment où le contenu de la carafe doit s'écouler par la tubulure MN, et comme celle-ci n'est en contact à sa base qu'avec le liquide le plus dense, ce dernier seul s'échappe en N, tandis que l'autre s'accumule dans la carafe entre *n* et *n'*, d'où on l'enlève de temps en temps au moyen d'un siphon (§ 328) ou d'une pipette (§ 332).

On peut même disposer l'appareil de façon à supprimer cette dernière opération et à rendre l'écoulement du liquide le moins dense, continu comme celui de l'autre liquide (M. Méro). Il suffit de placer sur le vase R' (fig.

uteur un peu supérieure au sommet du col de cygne, un second
t qui donne passage au liquide léger lorsque le niveau de
à s'élever au-dessus de *n* ; or, on remarquera que la hauteur
uide dans le vase s'accroît avec la proportion du liquide léger
s le mélange. Pour augmenter l'écart des densités entre les-
areil vase peut servir commodément, il suffit de rendre variable
le la tubulure MN ; cela s'obtient en composant celle-ci d'un tube
lomb ou en caoutchouc, ou bien encore de deux pièces réunies
hon percé, et pouvant rentrer l'une dans l'autre d'une longueur
plus, pour empêcher le mouvement du liquide qui pénètre dans
e mélanger de nouveau les deux couches en *nn'*, on place au-
écipient florentin un entonnoir E, dont la douille recourbée sur
mpêche le mélange à séparer de tomber rapidement et d'agiter la

lter de très faibles quantités d'un liquide léger, tenues en suspen-
n autre plus dense, on fait arriver le mélange dans un tube un
effilé par le bas et
ns un vase à trop-plein.
ger s'accumule dans ce
uteur de l'écoulement
; on l'enlève finale-
ervant du tube comme
(§ 332).

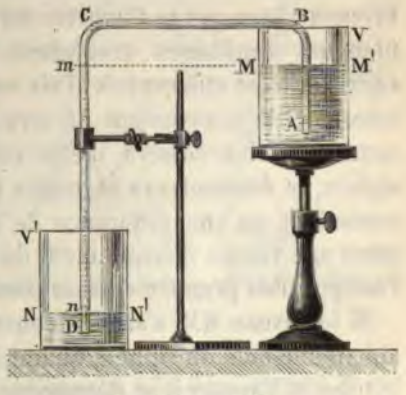


FIG. 168. — Siphon.

CANTATION PAR LES
— Le siphon per-
ver le liquide sur-
dépôt, sans remuer
i les renferme. Cet
t se construit en
n métal, il consiste
ment en un tube recourbé sur lui-même et terminé
branches inégales. Quand il est rempli du liquide
el on doit le faire fonctionner, il est dit *amorcé*. Soit
. 168) un siphon amorcé ; la branche la plus courte
e dans le vase V où on doit puiser du liquide, et la
a plus longue CD, dans un second vase V' destiné à
e liquide ; soient MM' et NN', les niveaux dans les deux
ppareil sera maintenu plein de liquide par la pression
ique ; le contraire ne pourrait arriver que si la hau-
3 au-dessus de MM', était supérieure à celle de la
u liquide considéré, qui fait équilibre à cette pression,
e supérieure à $10^m,33$ pour l'eau, à $0^m,76$ pour le mer-

cure, etc. Dans ces conditions, la colonne liquide qui sépare E de MM′ fait équilibre à la colonne C*m*; quant au liquide contenu en *mn*, aucune force ne faisant équilibre à l'action qu'exerce sur lui la pesanteur, il tend à s'écouler vers D, et comme la pression de l'air empêche toute solution de continuité dans le liquide entre A et D, il entraîne dans sa chute la masse fluide contenue dans le siphon. La force qui tend à produire ce mouvement dépend donc de la hauteur *mn* et de la densité du liquide. Une fois commencé, l'écoulement se continue. Lorsque les niveaux dans les deux vases sont identiques, *mn* devenant nul, l'écoulement s'arrête.

Si la longue branche, au lieu de plonger dans un liquide, s'ouvre à l'air en D, les choses se passeront différemment suivant le diamètre du tube, la nature du liquide et la différence des niveaux : tant que le diamètre sera assez faible pour que les phénomènes capillaires empêchent l'écoulement du liquide de coexister avec une rentrée d'air en sens inverse, le siphon restera amorcé et le mouvement ne sera pas interrompu ; mais dès que cette condition cessera d'être remplie, l'air pénétrant dans le siphon, le désamorcera et mettra fin au fonctionnement, à moins cependant qu'une différence de niveaux considérable, ne détermine une vitesse d'écoulement du liquide, supérieure à celle que l'air pourrait prendre en sens contraire.

Si le niveau MM′ s'abaisse constamment dans le vase V par le fonctionnement du siphon, quand il arrive en A l'air pénètre dans le tube et l'appareil se désamorce.

329. Pour amorcer un siphon, il suffit de le renverser en plaçant ses ouvertures en haut et dans un même plan horizontal, de le remplir entièrement de liquide, de fermer l'un de ses orifices, soit avec le doigt, soit avec un robinet fixé à l'une des extrémités, de le retourner dans la position indiquée plus haut, puis enfin de le laisser librement ouvert. S'il est large, ses deux ouvertures doivent être fermées au moment du retournement. Parfois, on se contente de plonger la courte branche dans le liquide à siphonner, et d'aspirer avec la bouche par l'autre branche; cette pratique doit être délaissée dans les laboratoires, parce qu'elle peut faire pénétrer dans la bouche des liqueurs toxiques. Afin de l'éviter, on soude à la partie inférieure de la longue branche *bc*

Le siphon s'emploie beaucoup également pour transvaser les liquides, alors même qu'on ne s'occupe de les séparer d'aucun dépôt.

331. Décantation par aspiration. — Les appareils d'aspiration dont l'usage se répand de plus en plus dans les laboratoires, permettent d'effectuer les décantations, et aussi les transvasements, plus facilement encore que par les méthodes précédentes. Étant donné un flacon F (fig. 170), fermé par un bouchon à deux trous que traversent des tubes de verre, l'un de ces derniers v est mis, par un tube de caoutchouc épais V, en communication avec une trompe aspirante dont on règle le débit par un robinet interposé; l'autre $t't'$ porte également un tube de caoutchouc terminé par un tube de verre L.

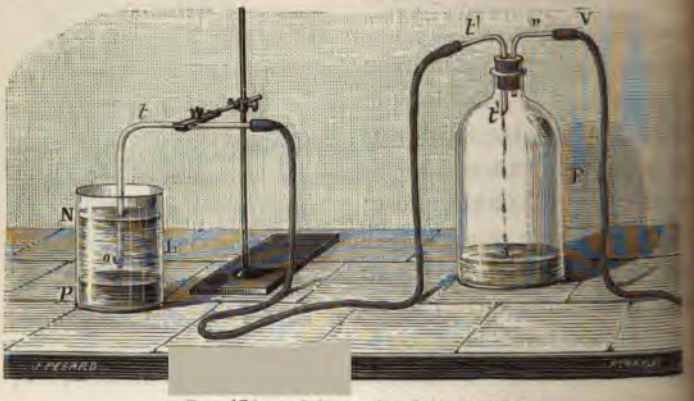


Fig. 170. — Décantation à la trompe.

On plonge ce dernier en L dans le liquide à décanter, et on ouvre doucement le robinet de la trompe; un vide partiel se fait dans le flacon F et la pression atmosphérique y pousse aussitôt le liquide à décanter. Le robinet permet de régler et d'arrêter la rapidité de l'écoulement; de plus, la mobilité du tube immergé dans le liquide, permet à l'opérateur de modifier aisément la hauteur à laquelle le liquide aspiré se trouve prélevé. En terminant ce tube à sa partie inférieure, comme il a été dit plus haut pour les siphons (§ 230), on diminue l'entraînement de la matière déposée.

332. La *pipette* est fréquemment mise en usage pour décanter par aspiration. Les pipettes dont on se sert dans ce cas, diffèrent un peu par leur forme de celles qui servent après jaugeage, à mesurer un volume exact de liquide (§ 33, fig. 10); elles portent à leur partie inférieure (fig. 171) un tube effilé d'une certaine longueur, et de plus, on a soufflé sur leur tube supérieur une ampoule dans laquelle le liquide s'accumule avant de pénétrer jusqu'à la bouche,

s qu'on a aspiré trop longtemps ou trop énergiquement. Les ettes, sur l'usage desquelles il nous paraît inutile d'ajouter à ui a été dit plus haut (§ 33), se prêtent à la dé- tation d'une faible quantité de liquide seulement.

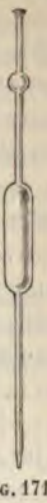


Fig. 171. Pipette.

2.

FILTRATION

333. Filtration. — La filtration opère des sépa- ons plus complètes que la décantation. Elle consiste ire passer le liquide au travers d'un tissu ou d'une sse poreuse, dont le réseau est suffisamment serré ir retenir le solide, mais suffisamment lâche pour er au liquide un passage facile. Il y a toujours avan- e à faire précéder la filtration d'une décantation, et opérer tout d'abord que sur le liquide déposé; dans conditions, le réseau filtrant ne se trouvant pas obstrué par matières solides qui arrêtent son action, la filtration se fait ucoup plus rapidement.

La matière filtrante, disposée d'une façon convenable pour ération, prend le nom de *filtre*.

Nous allons passer en revue les matières filtrantes employées rdinaire, ainsi que les moyens de mettre en œuvre chacune lles.

Les principales matières filtrantes sont les tissus de fil, de on ou de laine, et surtout le papier. On utilise aussi diverses tières pulvérulentes, minérales ou organiques, amorphes ou anisées qui, tassées d'une façon modérée, constituent un eau suffisamment serré. Enfin quelques roches naturelles pos- lent une texture lâche qui les rend propres à servir de filtres. Tous ces agents présentent des particularités qui font préférer cun d'eux dans un cas déterminé. Le plus grand nombre peut e employé aussi bien dans l'analyse que pour les préparations; ıtefois les conditions dans lesquelles on doit se placer diffèrent tablement suivant le but proposé. Nous nous occuperons sépa- ment des moyens d'appliquer la filtration aux opérations quali- ives et aux opérations quantitatives.

A. — Filtration dans les opérations qualitatives.

334. Filtration par les étoffes. — Les tissus de fil, de coton et de laine sont des agents de filtration assez imparfaits. Ils n'exercent qu'une clarification incomplète que l'on distingue de la filtration exacte par le nom de *colature*. Une toile carrée, tendue à la main sur un cadre de bois, et fixée au moyen de clous à pointes saillantes disposés au pourtour de ce dernier, constitue un *carré ;* il suffit de poser le cadre de bois sur un vase large, une terrine par exemple, et de verser sur la toile tendue le mélange trouble, pour que le tissu se creuse sous le poids du liquide et forme une poche peu profonde que l'on remplit ; le liquide tombe dans la terrine, tandis que le solide reste sur le carré. L'*étamine* et le *blanchet* ne diffèrent du carré que par la nature du tissu qui les forme ; celui-ci est, dans le premier cas, une étoffe de laine mince et lâche, portant le même nom ; dans le second cas, c'est un molleton de laine épais. La *chausse d'Hippocrate* est un filtre assez usité dans les opérations en grand ; elle consiste en un cône de molleton ou de feutre, que l'on suspend par ses bords à un cadre ; elle présente une surface filtrante plus considérable que les carrés et, en outre, son fond supporte une pression qui favorise le passage du liquide. La matière solide se rassemblant surtout vers le sommet du cône et l'obstruant peu à peu, on attache une corde à la pointe intérieure de la chausse et, lorsque la filtration se ralentit, on soulève le fond de l'appareil à l'aide de cette corde, afin de faire remonter le liquide vers les parties supérieures du tissu qui sont moins obstruées.

La colature ne doit être employée que pour des mélanges dans lesquels la matière solide est en fragments volumineux, faciles à arrêter. Toutefois, lorsque cette matière solide ne doit pas être recueillie, on peut donner plus d'efficacité à l'opération en délayant dans le mélange à filtrer, de la pâte à papier ou du papier à filtrer préalablement déchiré et réduit en pulpe au sein de l'eau ; la masse fibreuse ainsi formée, constitue un réseau feutré qui arrête toutes les particules solides.

335. Filtration au papier. — On sait que le papier est un tissu feutré, formé de fibres végétales ou animales. Lorsque

res sont courtes, on donne de la solidité au papier par un collage qui détermine l'adhérence des fibres entre elles, et qui mmunique en même temps au tissu feutré, une certaine imper-abilité recherchée surtout pour l'écriture à l'encre; par la me raison, un papier collé, même légèrement, est impropre à filtration. Le *papier à filtrer* ou *papier à filtre*, dit aussi elquefois *papier Joseph*, ne devant pas être collé, il faut, ur qu'il présente quelque solidité après avoir été mouillé, les fibres qui le composent soient suffisamment longues et istantes.

insi donc, le papier de bonne qualité conserve une certaine dité après avoir été mouillé. Sa pâte a été suffisamment lavée r qu'il ne cède aux liqueurs acides ou alcalines, que des quan- négligeables de substances solubles; elle ne contient pas de s colorées, abandonnant leur matière colorante à ces ides. Son épaisseur est régulière et son tissu assez serré et s pour qu'il retienne les poudres les plus ténues. Les papiers meilleurs sont fabriqués avec des chiffons de fil et du coton ; on évite de les blanchir aux chlorures décolorants qui y duisent des sels calcaires ou alcalins, et diminuent la soli- de la fibre; aussi conservent-ils d'ordinaire une teinte jaune quée. Ceux qui filtrent le plus rapidement ont un tissu très , auquel on a donné une grande épaisseur.

rsqu'on se propose de filtrer rapidement, on se sert de *filtres s;* quand on se préoccupe davantage du lavage parfait de la ère solide ou de la facilité avec laquelle on la détachera com- ment du filtre, on donne la préférence aux *filtres unis* ou *s sans plis.*

6. Filtres a plis. — Pour faire un filtre à plis, on prend une feuilles rectangulaires que fournit le commerce, et on la e en deux parties égales (fig. 172) par un pli AOa', perpendi- re à ses plus grands côtés. On partage de la même manière, eux parties égales, par un pli Od, la feuille ainsi doublée, et tale de nouveau cette feuille, comme si le second pli n'avait été fait. On superpose exactement le pli OA au pli Od, et pas- la main étendue sur le papier, on forme le pli OA″, qui par- l'angle AOd (90°) en deux angles égaux (45°). On étale re la feuille doublée. On superpose exactement le pli OA au

pli OA″, et on forme le pli OA′, qui divise l'angle AOA″ (4
deux angles égaux (22°,5). Jusqu'ici tous les plis sont o
dans le même sens, c'est-à-dire vers le dessus du papier. R
nant alors la feuille doublée, on superpose exactement OA
et on forme le pli OB, qui partage l'angle AOA′ (22°,5) en
angles égaux (11°,25) ; on opère ensuite de même pour A′O
que l'on a fait dans le secteur AOA″ à angle de 45°, on le r
sur les trois autres secteurs semblables : autrement dit, d
sens primitif, on superpose OA″ à O*d*, et on divise l'angle
par un pli ouvert dans le sens des premiers, puis par des p
sens contraire, on partage en deux angles égaux de 11°,
angles de 22°,5 ainsi formés, etc. En résumé, tous les pli
faits dans la pr
direction jusqu'à
les angles qu'il
ment soient ég
AOA′ ou à A′OA″ (
on leur donne u
rection contrair
qu'il s'agit de
ces angles de
tous les plis O*a*,
qués de traits, son
le premier sens, c
dire ouverts en d
tandis que tous l

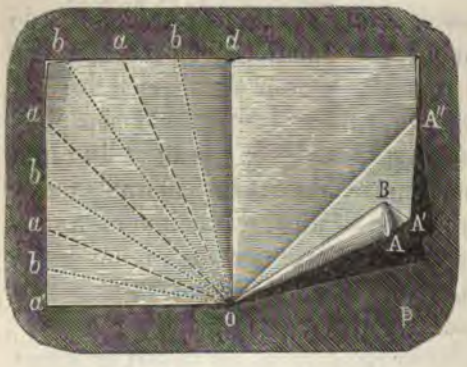


FIG. 172. — Plissage d'un filtre.

O*b* marqués par des lignes ponctuées, sont dans le sens o
c'est-à-dire ouverts en dessous. Le filtre plié présente final
l'apparence donnée par la figure 173, le papier employé
rectangulaire. On rapproche le point A du point *a*′ en serr
plis les uns sur les autres et, d'un coup de ciseaux, on
tout le papier qui s'éloigne de O, au delà de la distance
filtre, si on l'étalait, aurait dès lors la forme d'un poly
trente-deux côtés, se rapprochant d'un cercle. On voit
que la forme d'un rectangle allongé que les fabricants d
habituellement au papier à filtrer, est défectueuse ; elle e
une perte notable de papier. L'usage d'un papier en
carrées ne fait perdre que les angles, aussi commenc
généralement par couper en carré les feuilles rectangu

ronde est évidemment la plus rationnelle. On fabrique ıui du papier carré et du papier rond.

ıt de voir que tous les plis rayonnant du centre du filtre, 'nés dans leur direction, à l'exception des plis OA et OB, de ceux qui leur sont diamétralement opposés. Pour paraître cette anomalie, on entr'ouvre légèrement le par un pli en sens contraire de OA, on divise en deux gales l'angle AOB et son analogue. Le filtre terminé ısi trente-quatre sec- ınt quatre sont plus e les autres de moitié. ıve dans le commerce, s tout plissés.

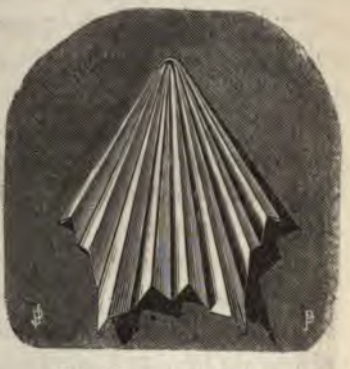


Fig. 173. — Filtre plissé.

ıefois, quand on em- filtres de très grandes ns, on les fait avec qui correspondent à les moitié moindres. hange rien à la marche pour les plisser; les 'aits en dessous jusqu'à ın de secteurs à angle de 11°,25 et ces secteurs sont livisés en deux parties égales par un pli en sens con- premiers.

ır économiser le temps employé au plissage des filtres, on a ima- s appareils qui effectuent mécaniquement cette opération. L'un mples consiste en un filtre en étoffe, dont on a rendu les secteurs fixant sur eux des feuilles de carton mince. Ces dernières ont été peu plus petites, mais de même forme que les secteurs qu'elles , afin de laisser aux plis la flexibilité de l'étoffe. On applique une apier sur cet appareil qu'on replie ensuite sur lui-même suivant ıre : on forme ainsi une sorte d'éventail double qui, replié et serré re ordinaire, communique au papier qu'il renferme les plis d'un ier (M. Carré).

.e filtre ne peut s'employer sans l'*entonnoir* (fig. 174). laboratoires de chimie, cet instrument est à peu près ment en verre. Il se compose d'un cône creux, terminé nmet par un tube cylindrique (*douille*), d'une longueur nent égale à la hauteur du cône.

On dispose l'entonnoir sur un support (§ 193), son axe vertical et sa douille dirigée vers le bas; on le place au-dessus vase destiné à recevoir le liquide filtré, et on étale sur ses p intérieures le filtre entr'ouvert, les plis qui s'ou en dedans appliquant régulièrement leurs arête le verre. Les dimensions de l'entonnoir doivent telles que son bord s'élève un peu au-dessus du du papier; dans une disposition contraire, le p qui dépasse le verre, tombe extérieurement so poussée du liquide à laquelle il ne peut résister être soutenu, et le mélange à filtrer se répand.

Fig. 174. Entonnoir ordinaire.

339. Les choses étant ainsi disposées, on penche au-dess l'entonnoir, le vase contenant le mélange à filtrer et on fait ler une portion de ce dernier dans le filtre. Pour ne pas v irrégulièrement et notamment pour empêcher le mélang suivre à l'extérieur la paroi de verre, on use des précautions quées ailleurs à propos de la décantation (§ 325). On doit en s'abstenir d'emplir complètement le filtre; en maintena niveau du liquide à quelques millimètres au-dessous du po plus bas des bords du papier, on évite de voir le mélange tr passer par-dessus le filtre, descendre au dehors entre les p se rendre dans le récipient inférieur où il souille le liquide

En bon fonctionnement, le filtre retient les matières so tandis que le liquide clarifié le traverse. Ce liquide se r dans les canaux formés entre les plis du papier et l'entonn descend jusqu'à la douille, par laquelle il s'écoule. En t temps, le niveau baisse à l'intérieur du filtre; on rempl liquide écoulé par de nouvelles quantités du mélange, maintient le filtre constamment plein jusqu'à la hauteur indi On s'arrête quand la matière solide, en s'accumulant à la su du papier, obstrue celui-ci et rend la filtration trop lente.

Si l'on fait une décantation préalable, on a soin de ne ver dépôt sur le filtre qu'à la fin de l'opération, alors que to liquide décanté a été filtré. Cette précaution ne doit jamais négligée quand elle est possible; elle conserve au filtre la dité de son fonctionnement pendant presque toute la dur l'opération, la traversée de la masse solide qui le recouvre f ment, ne s'effectuant qu'avec une extrême lenteur.

340. Il est nécessaire que l'écoulement du liquide qui a tra-ersé le papier, se fasse avec facilité; c'est là ce qui donne à la orme de l'entonnoir une certaine importance. Si, en effet, l'ins-rument apporte un obstacle quelconque à l'écoulement du quide, ce dernier s'accumule à l'intérieur, garnit l'espace com-ris entre le filtre et l'entonnoir, et y prend un niveau égal à celui u liquide dans le filtre; dès lors la filtration s'arrête. Elle est eulement retardée lorsque l'inconvénient indiqué se produit ns une plus faible mesure. Telle est la raison pour laquelle on ilate toujours un peu l'entonnoir au point de jonction de la ouille et du cône; on évite ainsi l'obstruction que produisent s plis du papier en se réunissant vers la pointe du filtre, lors-u'ils sont introduits jusque dans l'orifice étroit de douille et la ferment à la manière d'une soupape. est d'ailleurs indispensable de ne pas déterminer même obstruction en enfonçant trop profondément filtre dans l'entonnoir.

Fig. 175. Entonnoir allongé.

La même raison fait préférer souvent, pour les ltrations rapides, des entonnoirs d'une forme allon-ée et moins simple géométriquement (fig. 175); le assage de la partie évasée à la douille, s'y fait par ne sorte d'allongement de l'axe du cône; ils livrent ainsi un assage très facile au liquide filtré.

De plus, si on place un filtre dans un entonnoir allongé, la sur-ce suivant laquelle le papier du filtre s'applique sur le verre, est oindre que dans un entonnoir plus ouvert. Il en résulte que la perficie du papier qui correspond aux espaces libres compris tre les plis est, au contraire, plus grande. En fait, à papier égal, n constate avec les filtres allongés une plus grande rapidité dans filtration.

341. D'autre part, les entonnoirs de ce genre augmentent la rface suivant laquelle la pointe du filtre cesse d'être soutenue r la paroi du verre; il en résulte que le papier s'y rompt fré-uemment sous la pression du liquide, et que le mélange trouble écoule dans le produit filtré. Pour obvier à ces accidents, n a proposé différents moyens. Tantôt on double le papier du ltre dans toute son étendue, ou seulement vers son centre, 'est-à-dire à l'endroit où il n'est pas soutenu; tantôt on se sert

de papier à filtrer dans la pâte duquel on a introduit, vers le centre, un morceau de mousseline très lâche dont les fils donnent à la pointe du filtre une grande solidité (M. Malapert); tantôt enfin, on déchire et on malaxe dans l'eau du papier à filtrer, de manière à former une pâte très grossière qu'on verse au fond du filtre, où elle s'égoutte et forme un revêtement feutré augmentant la résistance à la pression. Le plus simple est de placer au fond de l'entonnoir un autre entonnoir semblable, mais très petit (fig. 176); ce dernier est choisi à douille large et à ouverture supérieure irrégulière, de telle sorte qu'il laisse un espace libre entre son bord et la paroi du grand entonnoir : ce second entonnoir soutient la pointe du filtre et l'empêche de se rompre.

FIG. 176.
Entonnoir doublé.

On verra plus loin, que l'on rend la filtration rapide en établissant une différence de pression entre les deux parois du filtre.

342. C'est encore dans le but de rendre la filtration plus prompte, que l'on a imaginé des dispositions très variées, mais qui sont assez peu employées par les chimistes. Tels sont les entonnoirs pourvus de cannelures hélicoïdales, par lesquelles le liquide s'écoule facilement vers la douille. Telles sont encore les carcasses de fil métallique ou les tiges de verre que l'on interpose entre l'entonnoir et le filtre dans le but d'empêcher le second de s'appliquer trop exactement sur le premier, ce qui arrête l'écoulement du liquide, etc.

343. Pour supporter l'entonnoir au-dessus du vase qui reçoit le produit filtré, on peut se servir des divers *supports* indiqués plus haut (fig. 129, D, E et G, p. 142 et fig. 130, p. 143); plus simplement encore, on fait usage d'une planche percée d'un trou dans lequel s'engage la douille de l'entonnoir, et dont les bords reposent sur le vase (§ 189). Une disposition également très usitée consiste à supprimer tout support et à prendre pour vase inférieur un flacon (fig. 89, p. 114) ou un col droit (fig. 90, p. 114) dans le goulot desquels on introduit l'entonnoir qui repose par sur leur bord; pour empêcher le déversement de l'entonnoir aussi pour assurer libre sortie à l'air du flacon qui en se

imant retarderait ou arrêterait la filtration, on interpose entre goulot et l'entonnoir, soit un coussin de papier à filtrer replié usieurs fois sur lui-même, soit un bout de corde qu'on aplatit tre les deux parois du verre.

La position à donner à l'entonnoir au-dessus du vase qui reçoit liquide filtré, n'est pas indifférente. Si le liquide tombe au ntre d'une surface circulaire, il détermine des ondulations de tte surface qui causent souvent des projections de liquide. On it donc, quand on filtre dans un vase largement ouvert, faire river le produit filtré dans le voisinage de la paroi, ou mieux core, le forcer à s'écouler contre cette paroi mise en contact ec la douille de l'entonnoir.

Une autre cause peut encore donner lieu à des projections. Si liquide s'accumule dans la douille en longues colonnes qui écoulent brusquement et entraînent avec elles des bulles d'air, s mouvements saccadés qui en résultent, font jaillir des goutte- ttes liquides hors du vase. On empêche cet accident en donnant la douille une largeur suffisante, et en taillant en sifflet son xtrémité : le liquide s'écoule constamment par la pointe et ne 'accumule pas, l'air pénétrant en sens inverse par le haut de ouverture.

344. Une condition indispensable à toute filtration au papier, st que le liquide à filtrer mouille le papier : un papier imbibé 'huile grasse ne livre plus passage à l'eau, de même qu'imbibé 'eau, il ne filtre pas l'huile. Ces actions de capillarité sont mises profit pour séparer deux liquides insolubles l'un dans l'autre. 'agit-il, par exemple, de débarrasser une liqueur aqueuse de outtelettes huileuses qu'elle tient en suspension? On mouille avec e l'eau le papier du filtre disposé sur l'entonnoir, puis on verse mélange sur le filtre ; le corps huileux reste seul sur le papier.

345. Filtres sans plis. — Les filtres sans plis présentent ne disposition beaucoup plus simple. On obtient, en effet, un tre de ce genre (fig. 177) en pliant une feuille de papier sur le-même, puis en la pliant une seconde fois dans une direction erpendiculaire à la première, c'est-à-dire en appliquant exacte- ent le premier pli sur lui-même; il ne reste plus qu'à couper rculairement les bords du papier à la grandeur voulue, en pre-

nant comme centre le sommet de l'angle formé par les deux
On place le filtre dans un entonnoir en écartant l'un des sec
extérieurs et en maintenant les trois autres rassemblés,
en appliquant exactement le cône ainsi formé dans le cô
l'entonnoir.

La forme d'un entonnoir destiné à servir avec des filtres
plis est un peu spéciale. Son angle au sommet doit être s
blement égal à 60 degrés, c'est-à-dire à peu près identiq
celui du cône formé par le filtre ouvert. Qu'il soit un peu
considérable ainsi qu'on l'a représenté en *abc* (fig. 178), ce
qu'un faible inconvénient, le passage restant libre en *a*; tout
si la différence était notable, le papier se plisserait vers le
sous le poids du liquide, le filtre non soutenu s'enfoncer

Fig. 177.
Filtre sans plis.

Fig. 178.
Filtres sans plis bien et mal dispo

la filtration serait entravée. Lorsqu'en effet, l'angle au so
du filtre ouvert devient moindre que celui de l'entonno
filtre *a'b'c'* (fig. 178) pénètre jusqu'à la douille, et le cont
faisant en *a'* par un cercle fermé, ainsi que cela a lieu dan
soupape conique, le passage du liquide se trouve obstrué.
un même papier, l'entonnoir à angle de 60 degrés est cel
permet les filtrations les plus rapides avec un filtre sans pli

La filtration par les filtres sans plis est toujours beaucou
lente que par les filtres à plis ; on voit immédiatement que l
face du papier qui y fonctionne est le quart de celle qui agi
ces derniers ; de plus l'espace nécessaire à l'écoulement du li
ne s'y trouve pas ménagé entre le verre et le papier. Aus
exceptant certains cas particuliers signalés plus haut (§ 335
filtres ne sont-ils utilisés que dans l'analyse quantitative.
eux, plus encore qu'avec les filtres à plis, l'intervention
succion permet d'abréger beaucoup l'opération (§ 353 et § 3

346. Filtres de coton, d'amiante, etc. — Certaines matières fibreuses telles que le coton brut, la charpie ou l'amiante, sont employées comme agents de filtration. On les dispose en tampons serrés, que l'on dépose sur la douille d'un entonnoir; en versant ensuite le mélange dans celui-ci, le liquide passe entre les fibres du tampon et s'écoule clair, tandis que le solide reste sur le feutre ainsi formé.

La surface filtrante est dans ce cas la section de l'entonnoir à l'endroit occupé par le tampon. Cette surface est donc toujours faible et l'opération très lente, à moins que les fibres soient peu serrées, ce qui n'est possible que si les particules solides à séparer sont volumineuses. D'après cela, il est nécessaire de ne pas enfoncer le tampon dans la partie étroite de la douille et surtout de ne pas le serrer trop fortement. Le mieux est d'introduire dans le bas de l'entonnoir une couche de verre concassé, ou un bouchon percé de trous, puis de disposer au-dessus un tampon de coton cardé ou d'amiante d'épaisseur suffisante; on augmente ainsi la surface filtrante et on empêche la substance fibreuse de se tasser dans la douille de l'entonnoir sous l'action de la pression du liquide.

Le coton brut ou cardé forme des filtres plus réguliers et plus finement serrés que l'amiante. Cette dernière présente l'avantage d'être une matière minérale qui résiste à l'action de beaucoup de réactifs, notamment à celle de l'acide azotique et du permanganate de potasse. Toutefois, le fulmi-coton que les mêmes réactifs n'attaquent pas, peut être avantageusement substitué à l'amiante dans le plus grand nombre de cas.

Le *verre filé* ou *coton de verre*, forme mieux encore que les substances précédentes, des filtres excellents et très fins. Son prix élevé fait qu'on ne l'emploie que pour les opérations délicates.

La filtration sur des tampons fibreux n'est guère usitée que lorsqu'on peut l'activer en établissant une différence de pression entre le dessus et le dessous des filtres (§ 355).

Quand on veut filtrer de fort petites quantités, il faut renoncer à l'usage d'un filtre volumineux que ces faibles quantités suffiraient à peine à imbiber; on se sert alors d'une petite mèche de coton tordu que l'on plonge dans le mélange par une de ses extrémités, tandis que l'autre tombe dans un vase placé à un niveau inférieur. Le liquide s'élève par capillarité dans la mèche et passe dans le second vase, le coton imbibé fonctionnant à la manière d'un siphon (§ 328).

347. Filtres de matières pulvérulentes.— La filtration par des matières solides et pulvérulentes est plus usitée dans l'industrie et l'économie domestique que dans les laboratoires. Toutefois certaines substances très caustiques sont filtrées en traversant une couche de *sable siliceux* ou de *verre pilé*. A cet effet, on dispose au fond d'un entonnoir une couche de verre concassé, puis on place au-dessus la poudre filtrante, en interposant un peu d'amiante pour retenir cette dernière.

En prenant comme matière solide le *charbon animal* plus ou moins finement concassé, on ajoute à la séparation du solide et du liquide, la décoloration de ce dernier, le charbon animal possédant la propriété de fixer un très grand

nombre de matières colorantes organiques. Dans ce cas, pour assurer tact plus prolongé du liquide et du solide, on donne une grande haute colonne filtrante en la disposant dans une allonge droite ou même tube étranglé à sa partie inférieure.

Les substances pulvérulentes employées comme filtres, peuvent être mérées et même moulées sous une forme appropriée ; l'industrie fou filtres de charbon ainsi fabriqués, que l'on emploie principalement pou trage de l'eau. Ces filtres solides fonctionnent exactement comme les fi pierre à texture très lâche, depuis longtemps utilisés dans les fontain

348. Filtration a chaud. — La filtration est très notablement ac par une élévation, même modérée, de la température ; les actions ca et la viscosité du liquide se t modifiées par la chaleur. Aut cela est d'ailleurs sans inconv il est donc avantageux de fil liquide préalablement chauffé.

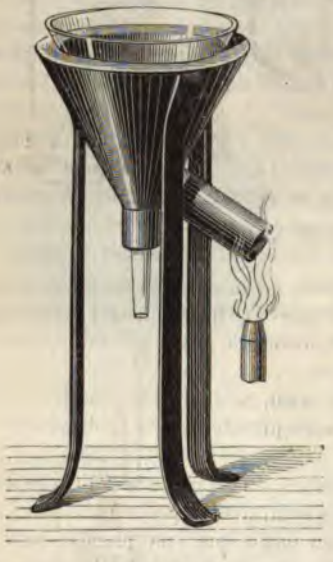


Fig. 179.
Appareil pour filtrer à chaud.

Mais il y a plus. La nécessité d tenir solubles dans les liquide trer, certaines substances qui s sent par le refroidissement, parfois à éviter tout abaissement pérature pendant la filtration. On alors d'un entonnoir en cuivre fer-blanc, à double enveloppe (M. mour), dans lequel on introduit l noir en verre portant le filtre (fig la douille de l'entonnoir métalli courte et laisse déborder celle d tonnoir en verre. Sur le côté de l métallique et vers le bas, se tr appendice cylindrique, fermé exté ment, mais communiquant ave par un orifice placé vers le bor rieur et constituant la seule co cation de l'appareil avec l'extérieur, on introduit dans la double en un liquide, de l'eau ou de l'huile par exemple, et on chauffe l'append température de l'entonnoir à double enveloppe peut être ainsi po maintenue au degré voulu ; par suite l'entonnoir de verre qu'il contie aussi à cette même température.

Cette disposition qui est la plus usitée, présente l'inconvénient de r cher le filtre d'un foyer en combustion, et de ne pouvoir dès lors pour les liquides inflammables. Il vaut mieux supprimer l'appendice des chauffage et adapter à la boîte fermée MN (fig. 180) deux tubulures d'amorces pour tubes de caoutchouc : l'une de ces tubulures *e* est en haut de la boîte et sur le côté, l'autre S est fixée sur la douille. Au d'un tube de caoutchouc *et* adapté à la première, on dirige entre le

ois métalliques de l'enveloppe un courant de vapeur d'eau produite dans ballon de verre B ou autrement; cette vapeur échauffe la double enve- pe et s'échappe en partie condensée par la tubulure inférieure S où on s'en arrasse au moyen d'un second tube de caoutchouc. Avec cette disposition, st possible d'éloigner autant qu'on le veut le foyer qui produit la vapeur,

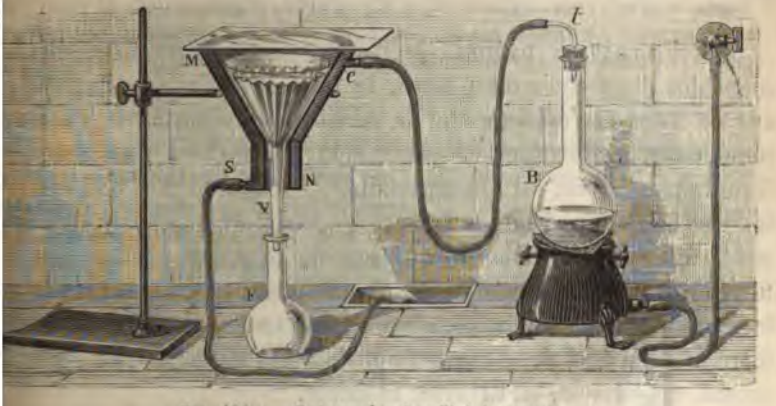


Fig. 180. — Entonnoir chauffé à la vapeur.

même de le placer au dehors de la pièce où on pratique la filtration. Il est sible également, en remplaçant l'eau par un liquide convenablement si sous le rapport de son point d'ébullition, de uffer l'entonnoir à une température déter- ée, ce liquide pouvant d'ailleurs être recueilli dirigeant dans un réfrigérant la vapeur qui en S.

Fig. 181.
Filtration en vase clos.

349. Filtration des liquides volatils. — nd la volatilité du liquide à filtrer n'est pas p considérable, on se borne à recouvrir l'enton- r d'une lame de verre. Lorsque cette précaution rendue insuffisante par une tension de vapeur p grande, on opère dans un espace clos, c'est- ire qu'on place tout l'appareil sous une cloche dans une cage vitrée. Quand il s'agit de filtres umineux, on fait usage d'appareils spéciaux. n de ces derniers (Riouffe) consiste en un flacon ubulé (fig. 181) dont le goulot G est fermé ctement au moyen d'un bouchon que traverse douille d'un entonnoir E façonné vers le haut à manière d'un col droit; on y introduit le filtre on adapte à l'orifice supérieur un bouchon à ux trous, dont l'un sert au passage du tube de sûreté S qui maintient la com- unication avec l'atmosphère et permet de verser le liquide. La première

tubulure *m* est bouchée et reliée au second orifice du goulot de l'entonnoir par un tube convenablement recourbé *mnp;* celui-ci sert à établir la communication entre les deux parties de l'appareil ainsi qu'à empêcher l'air de se comprimer dans le flacon. La seconde tubulure du flacon porte un robinet *r*, que l'on ouvre au moment où l'on introduit du liquide dans l'appareil par le tube en S.

350. Filtration rapide. — L'atmosphère intervenant également des deux côtés d'un filtre, la pression qu'exerce le liquide sur ce filtre est évidemment la force qui détermine le mouvement dans la filtration; cette pression que mesure une colonne liquide peu élevée, est toujours faible. Toute addition qui lui est faite accélère le passage au travers du filtre ; or une telle addition peut résulter soit d'une diminution de pression au-dessous du filtre, soit d'une augmentation de pression au-dessus de lui. Dans le premier cas, la différence de pression entre les deux côtés du filtre ne peut être augmentée de plus d'une atmosphère; dans le second cas elle est, en théorie, illimitée.

Le premier moyen est de plus en plus adopté dans les laboratoires, surtout depuis qu'on dispose d'instruments faisant facilement le vide. Toutefois, de même que le second, il nécessite l'usage de précautions particulières ayant pour but d'empêcher les filtres de se rompre sous la charge qu'il leur fait supporter.

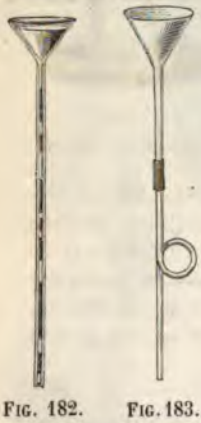


Fig. 182. Entonnoir à longue douille.

Fig. 183. Entonnoir à douille bouclée.

351. Filtration accélérée par aspiration du liquide filtré. — Sans aller jusqu'à l'usage des appareils à raréfier l'air, une disposition très simple permet de diminuer sensiblement la pression au-dessous du filtre. Elle consiste à terminer inférieurement la douille de l'entonnoir par un tube long et étroit (fig. 182), qu'on soude à la lampe ou même qu'on adapte au moyen d'un tube de caoutchouc. En s'écoulant, le produit filtré forme dans ce tube, par capillarité, une colonne liquide dont le poids détermine une succion suffisante pour dégager de liquide les espaces compris entre le filtre et l'entonnoir.

Si le tube est étroit, et il doit l'être pour que l'action de

arité rassemble le liquide en colonnes occupant toute sa
on, le débit est alors limité par cette circonstance ; en recour-
le tube sur lui-même en une boucle complète (fig. 183), on
le liquide à s'accumuler dans la partie recourbée d'où elle
appe périodiquement par la branche formant siphon ; on
nt ainsi le résultat voulu en employant des tubes plus
s, par un mouvement analogue à celui des fontaines inter-
ntes.

système s'applique également aux filtres à plis et aux filtres
plis ; le papier de bonne qualité résiste à la faible différence
ression qu'il permet de réaliser avec des tubes de 3 à 4 dé-
tres de longueur.

. L'emploi des trompes (voy. *Opérations dans l'air raréfié*) pour
érer la filtration, a été recommandé pour la première fois par M. Bunsen.
squ'on se sert de *filtres à plis*, les avantages
retire d'une aspiration énergique sont relative-
faibles, l'air extérieur qui pénètre continuelle-
entre les plis par le haut de l'entonnoir, empê-
la dépression de devenir notable au-dessous du
Toutefois cet air, dans son passage, entraîne
uide et rend libre la surface filtrante. Lorsque
iltre des liqueurs peu fluides, l'accélération due
succion que l'on opère ainsi, est particulièrement
uée.

FIG. 184.
Filtration avec succion.

dispose le filtre dans un entonnoir E (fig. 184)
la douille s'engage exactement dans l'une des
rtures d'un bouchon à deux trous, fermant très
ement un flacon ou un col droit F en verre épais. Le second ori-
du bouchon livre passage à un tube à angle droit qui, par un tube
aoutchouc épais V, met en communication l'intérieur du flacon avec
areil aspirateur. Un vide partiel se fait dans le flacon et l'air qui y
e par E entraîne le liquide filtré. Afin de régler facilement l'aspiration,
avantageux d'interposer un robinet R entre l'appareil aspirateur et le
n.

3. C'est surtout dans les filtrations avec les *filtres sans plis* que l'as-
ion doit être recommandée. On dispose l'appareil comme l'indique la
e 184, avec un entonnoir à angle de 60°, sur lequel on applique très
tement le filtre ; à cet effet, on mouille avec quelques gouttes de liquide
apier bien étalé sur l'entonnoir, et on chasse par compression avec le
t toute bulle d'air interposée entre le papier mouillé et le verre. On opère
ite comme précédemment.
filtrant ainsi avec un instrument produisant une aspiration énergique,

le papier ne peut résister; il se perce vers la pointe du filtre qui n soutenue par le verre de l'entonnoir. Il est facile d'écarter cet inco en limitant la dépression produite par les appareils aspirateurs, au de l'une des dispositions indiquées plus loin à propos de ces derniers.

354. Si cependant, dans le but d'opérer vite, on veut faire usage aspiration énergique, voisine d'une atmosphère par exemple, il est néc que le filtre soit soutenu aussi près que possible de sa pointe, ce que peut obtenir qu'avec un entonnoir de bonne forme (§ 345) et à douil étroite; encore n'évite-t-on pas toujours ainsi la rupture du filtre.

On opère plus sûrement en plaçant au sommet du cône de l'entonno petite garniture de platine (M. Bunsen). Celle-ci consiste en une feui platine très mince (pesant $0^{gr},15$ à $0^{gr},16$ par centimètre carré), q coupe de la forme et de la grandeur indiquées en A par la figure 185, laquelle on pratique une fente *ba* trant exactement jusqu'au centre roule cette feuille sur elle-même d à lui donner la forme B d'un cône le sommet se trouve en *a*, l'un des *cb* ou *bd* rentrant à l'intérieur. assurer à ce cône de platine un an sommet de 60°, on recuit au rouge l et on l'applique en frottant, sur un conique présentant exactement la forme voulue. Ce moule est en bois t il peut encore être obtenu en formant un cornet de papier collé qu plique exactement dans un entonnoir de 60°, en le maintenant dans tonnoir au moyen de cire à cacheter, en l'enduisant légèrement d'huil coulant à l'intérieur une bouillie de plâtre à modeler; après la pr plâtre, le cône solide se détache aisément du papier graissé. Le p mince, recuit et bien roulé, conserve la forme qu'on lui a donnée et s cet état : en se roulant ou en se déroulant un peu, il prend exactemen élasticité, la forme des entonnoirs dans lesquels on l'introduit. Toutefo préfère quelquefois donner au cône un angle invariable en soudant les métalliques superposés, au moyen d'une parcelle d'or imprégnée de que l'on fond par un jet de chalumeau. Le métal bien façonné ne d présenter de passage à la lumière au sommet du cône.

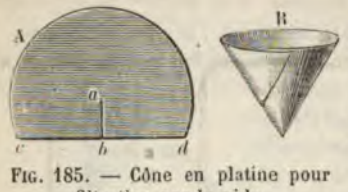


FIG. 185. — Cône en platine pour filtration par le vide.

On place ce cône au fond de l'entonnoir et on applique exactement le mouillé sur le tout. Le vide peut être fait ensuite dans le vase supp l'entonnoir, sans que le papier soit déchiré.

Dans tous les cas, il est nécessaire de remplir l'entonnoir du mél filtrer avant de faire agir l'aspiration; en outre, celle-ci ne doit jamai commencée brusquement. La séparation du solide et du liquide est p très loin quand on opère ainsi; la masse restée sur le papier devient l souvent dure et se fendille en se contractant. On verra (§ 362) que ce opératoire convient tout particulièrement pour la récolte et surtout p lavage des précipités peu considérables, obtenus dans les analyses q tatives.

355. Les substances cristallines et pulvérulentes sont filtrées très rapidement par aspiration sur des *tampons* de coton, de fulmi-coton, d'amiante ou de verre filé. On se sert de l'appareil représenté dans la figure 184 (§ 352), en substituant au filtre en papier, un filtre disposé ainsi qu'il a été dit plus haut (§ 346), avec l'une des matières précitées. On commence par verser sur le tampon fibreux quelques centimètres cubes du liquide composant le mélange à filtrer, eau, alcool, etc., et on fait le vide dans le vase inférieur : le liquide mouille rapidement le tampon et, en le traversant, le moule sur le fond de l'entonnoir en resserrant le feutre qu'il constitue. Enlevant alors le liquide du récipient F, on rend à l'appareil sa disposition première, on verse le mélange sur le filtre et on fait doucement le vide par le tube V. Par cette pratique, on évite l'introduction de la matière solide dans la masse filtrante insuffisamment serrée, et par suite l'obstruction du tampon. Cette manière d'opérer permet de séparer les corps pulvérulents et cristallins des eaux mères visqueuses dans lesquelles ils se sont déposés. Elle permet encore d'agir sur de grandes masses et de remplir presque entièrement l'entonnoir de substance solide. Enfin elle fournit cette dernière dans des conditions très favorables au lavage pratiqué avec peu de liquide.

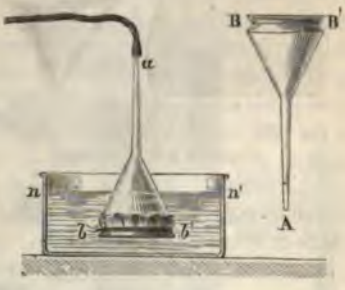


FIG. 186.
Filtration avec l'entonnoir bordé.

356. Une autre forme de la filtration par aspiration, permet d'opérer sur des volumes considérables de mélange, avec un appareil relativement petit. Celui-ci (fig. 186) se compose d'un entonnoir à longue douille ABB', dont les bords supérieurs portent une cannelure circulaire. Sur ces bords, on applique une toile résistante que l'on maintient solidement tendue par un lien qui s'enfonce avec elle dans la cannelure. Cette toile peut être plus ou moins épaisse, simple ou doublée; elle peut, entre les doubles, être munie d'une feuille de papier à filtrer qui arrête les particules solides les plus ténues, etc. Par un tube de caoutchouc épais et ne s'aplatissant pas sous la pression atmosphérique, on met la douille de l'entonnoir *a* en communication avec un flacon épais et de grandeur convenable pour recevoir le liquide filtré. Après avoir plongé dans le mélange la base du cône de l'entonnoir, on fait le vide dans le flacon par une canalisation disposée comme celle qui a été représenté plus haut pour la décantation (fig. 170, p. 240) : la pression atmosphérique fait pénétrer le liquide dans l'entonnoir, d'où il passe ensuite dans le flacon. On arrive ainsi avec un appareil peu compliqué, à essorer un volume considérable de matière insoluble, celle-ci restant au dehors de l'entonnoir.

Lorsque l'étoffe est solide et bien tendue, elle se déforme assez peu par la pression atmosphérique pour que le papier à filtrer qu'elle recouvre ne soit pas rompu. On évite plus sûrement cet accident en plaçant sur les bords de l'entonnoir et sous les tissus filtrants, un disque métallique de même dia-

mètre et perforé, qui supporte l'effort de la pression sans arrêter le
du liquide filtré.

357. Filtration accélérée par compression du mélange a filt
Les avantages de la compression dans les filtrations, ont été rec
indiqués dès 1814 par Howard qui s'en servait dans la fabrication d
C'est d'ailleurs dans cette même fabrication que l'appareil primitif d'
le *filtre-presse*, a reçu les n
tions et les transformations
sives qui en font aujourd'hui
ment par excellence des fi
industrielles. Nous ne nous é
pas ici sur la description d
rents systèmes en usage; nou
seulement le principe d'un
ment qui paraît appelé à r
réels services dans les labo
notamment pour les opérati
geant la mise en œuvre de q
de liquide un peu considéra

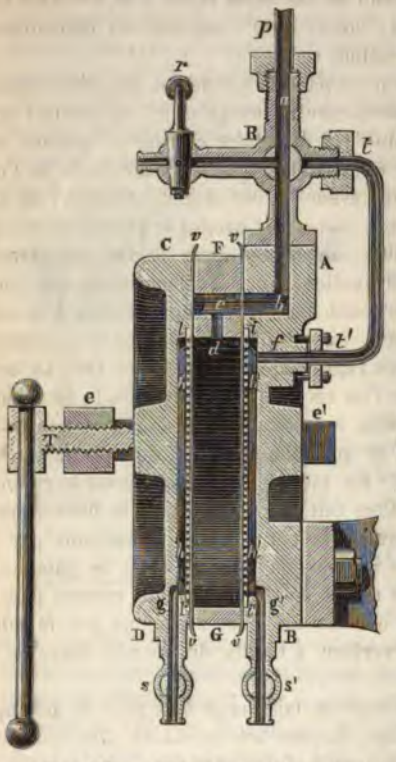


Fig. 187. — Filtre-presse (coupe).

Un élément de filtre-pre
187) se compose de deux
métalliques AB et CD, mobi
pouvant être appliqués f
l'un contre l'autre à l'aide d't
ee' et d'une vis T; ces
sont séparés par un cadre
lequel ils s'appliquent ve
bords; leurs surfaces int
laissent ainsi subsister ent
un espace de l'épaisseur d
deux ou trois centimètres
naire. Cet ensemble constitue
lule ou un *élément* de filtre-pr
surfaces intérieures des plate
couvertes de cannelures verti
et *h'h'*, sur les parties saillan
quelles s'appliquent des plaques métalliques perforées *ii'* et *ll'*; un
que l'on comprime dans la cellule venant à traverser ces plaques,
en suivant les cannelures au bas desquelles des canaux *g* et *g'* le réc
ces canaux le conduisent au dehors par des orifices traversant le pla
munis de robinets *s* et *s'*. Sur chacune des plaques perforées *ii'* et
tend un tissu filtrant *vv* de coton ou de laine, en un mot de nature
priée à la matière à traiter, et on le maintient tendu en serrant éne
ment la vis T qui applique les bords des plateaux sur le cadre. Si,
orifice *d* pratiqué dans le cadre, on introduit un mélange à filtrer, ce m
garnit toute la cellule dont il déplace l'air, passe au travers des to

coule par les cannelures *hh* et *h'h'*, puis sort par les robinets *s* et *s'*, dessous desquels on le recueille; en même temps les parties solides s'ac-nulent sur les toiles et ne tardent pas à remplir la cellule, ce qui met fin opération. Le tissu filtrant étant soutenu par une paroi métallique, il est sible de faire pénétrer le mélange dans la cellule sous une pression qui t s'élever à plusieurs atmosphères. La filtration devient alors très rapide la masse solide forme un gâteau serré, présentant la forme de la cellule il garnit complètement. Il suffit enfin de desserrer la vis T et d'écarter les teaux pour en extraire le gâteau; après quoi l'appareil est immédiate-nt disposé pour une nouvelle opération.

Le filtre-presse peut même, et ce n'est pas là l'un de ses moindres avan-es, être construit de manière à permettre le lavage exact du produit so-e avant son extraction de la cellule; il faut pour cela qu'un système de aux et de robinets permette de faire arriver par les cannelures de l'un s plateaux, un courant de liquide laveur, agissant sous pression; ce li-ide traverse d'outre en outre et dans toutes ses parties le gâteau solide, et chappe par l'autre côté de la cellule; un lavage assez parfait est obtenu si avec fort peu de liquide. Voici quelles sont les dispositions qui con-isent à ce résultat : Soit *abcd* le canal qui amène sous pression à la cel-e le mélange à filtrer; il porte en R un robinet à trois voies qui, pendant pération, se trouve dans la position représentée par la figure 187. La cel-le étant remplie de solide, ce que l'on reconnaît à l'arrêt de la filtration, tourne le robinet R de 90°, de façon à mettre le tube d'arrivée *p* en rela-n seulement avec un tube latéral *tt'* qui débouche en *f*, derrière la plaque étallique perforée du plateau AB. En même temps, on ferme le robinet écoulement *s'* du même plateau. Ceci fait, on pousse dans le filtre-presse r le tube *p*, un courant de liquide laveur; celui-ci pénétrant par *f*, averse d'abord la plaque perforée *ii'*, puis la toile et enfin le gâteau de atière solide; le canal *dcb* étant fermé en R, le liquide ressort par le cond plateau CD, passe par les orifices de *ll'* et s'échappe par le robi-ts; sa marche régulière d'une surface à l'autre du gâteau, entraîne la gularité du lavage.

Quant aux modes de compression dont on fait usage tant pour le mélange filtrer que pour le liquide de lavage, ils sont très variables. L'un des plus mples consiste à se servir d'une pompe à l'aide de laquelle on refoule le oduit à filtrer dans le filtre-presse. Afin d'agir moins brusquement, on inter-se d'ordinaire entre la pompe et le filtre-presse un *monte-jus*, c'est-à-dire réservoir résistant MM' (fig. 188), dans lequel, après avoir introduit la sse à filtrer, on dirige de l'air comprimé dans une pompe à air P; par un e *mnp* plongeant jusqu'au fond du réservoir et aboutissant au filtre-sse, l'air comprimé chasse le mélange dans la cellule sous une pression respondante. Il est d'ailleurs préférable de ne pas placer directement le lange à filtrer dans le monte-jus, mais dans un vase de verre ou de mé-VV', renfermé lui-même dans le monte-jus. Ce dernier s'ouvre à la partie érieure par un couvercle que maintiennent des écrous; la fermeture est née par un anneau de caoutchouc qui se trouve comprimé entre le cou-cle et le bord du réservoir. Enfin un entonnoir à robinet E et un robinet

de communication avec l'atmosphère r', permettent de remplir l sans le démonter.

On conçoit facilement qu'un même étrier tel que ee' puisse mai pas seulement deux plateaux, mais un nombre quelconque de plat posés, ces derniers étant d'ailleurs utilisés par leurs deux faces, c le même nombre de cellules que de plateaux, moins une. Les c qui alimentent les cellules multiples ainsi juxtaposées, aboutisse robinet d'arrivée R, le canal *bc* (fig. 187) se prolongeant au-dess

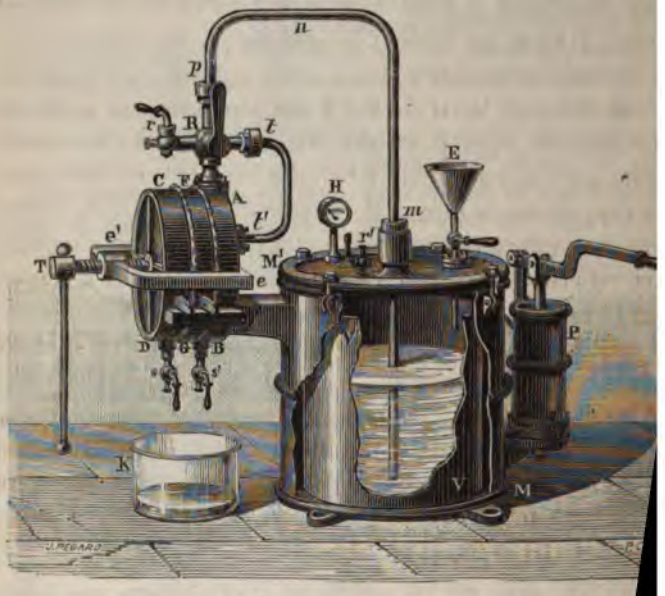


FIG. 188. — Filtre-presse de laboratoire.

es plateaux et de tous les cadres, mais s'ouvrant seulement niers; l'appareil peut ainsi présenter sous un faible volume t trante aussi considérable qu'on le désire.

Des filtres-presses à une ou deux cellules et de petites d actuellement en usage dans divers laboratoires. Leur emploi

B. — Filtration dans les opérations quanti

358. CHOIX DU PAPIER. — Le papier à filtre analyses quantitatives doit présenter des qu seulement il faut qu'il filtre rapidement, résistant à la pression du liquide, qu'il

cune substance soluble et qu'il arrête les précipités les plus fins, is il doit de plus être régulier d'épaisseur et surtout ne laisser un poids de cendres très faible. Tous les papiers du commerce andonnent aux solutions acides, une certaine quantité d'oxyde fer, de chaux, de magnésie et d'alumine ; on doit choisir ceux i en fournissent le moins. L'un des meilleurs papiers d'analyse ovient depuis longtemps d'une fabrique suédoise sise à Lessebo ès Wexiœ (Smaland) et porte filigranée dans sa pâte la marque H. Munktell. Il est généralement désigné sous le nom de *papier de erzelius*, l'illustre chimiste suédois ayant indiqué les conditions sa préparation. Il laisse de 2 à 3 millièmes de son poids de ndres formées de silice pour plus de la moitié. On l'a souvent ité, même avec sa marque de fabrique, mais le plus ordinaire- ent sans reproduire la pureté de sa pâte et sa qualité de filtrer pidement. Cette dernière est due surtout, dit-on, à une modifi- tion particulière que subit la pâte lorsqu'on la soumet à la con- lation en l'exposant à un froid énergique.

Les impuretés solubles du papier intéressent l'analyse à deux ints de vue : d'abord elles souillent les liqueurs filtrées dans squelles leurs éléments peuvent intervenir comme réactifs ; plus, elles font varier le poids des cendres que laisse un re, avec la nature du liquide qui l'a traversé ; or ce poids de ndres n'est pas indifférent, comme on va le voir, dans la pesée solide retenu par le filtre.

359. Papier lavé. — Le papier le plus pur n'élimine que par- llement cette cause d'erreur ; on évite absolument celle-ci en ant le papier avec des dissolvants appropriés.

S'il s'agit de purifier quelques filtres seulement, on en super- se plusieurs dans un même entonnoir et on verse sur eux de cide chlorhydrique assez dilué pour dissoudre les oxydes talliques sans attaquer notablement la fibre organique : un lange de 1 partie d'acide concentré et de 2 parties d'eau, con- ent parfaitement. Après quelques heures de contact, on lave les tres à de très nombreuses reprises avec de l'eau distillée (voy. *vage*), jusqu'à expulsion de toute trace d'acide, puis on les isse égoutter et on les sèche dans une étuve à l'abri des pous- ères. On peut également faire le lavage par décantation, dans n vase plat tel qu'une cuvette à photographie.

Si l'on veut purifier un grand nombre de filtres, on place ceux-ci étalés horizontalement, dans un vase à précipiter avec de la liqueur acide en quantité suffisante pour les baigner largement; après une journée de contact, au moyen d'un siphon installé à demeure dans le vase, ou d'un robinet adapté à une tubulure située vers le fond, on enlève la liqueur; on la remplace par de l'eau pure qu'on décante de la même manière une demi-heure après et qu'on remplace à son tour par de nouvelle. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide décanté n'agisse plus sur le papier de tournesol bleu très sensible. Il faut opérer sans agiter les filtres afin d'éviter les déchirures. Finalement on les laisse égoutter, on les étale sur du papier à filtrer et on les sèche à l'étuve.

Il est à remarquer qu'en raison de l'action spéciale exercée par l'acide chlorhydrique sur la cellulose, les filtres perdent toute solidité si on laisse la moindre trace d'acide dans leur pâte.

Les seules conditions à rechercher dans le papier qu'on soumet au lavage, sont la solidité, la régularité d'épaisseur et la rapidité avec laquelle il se laisse traverser par les liquides.

En opérant de même dans un vase en gutta-percha, avec de l'acide fluorhydrique dilué, on enlève au papier la silice qu'il contient et on réduit dans une proportion très considérable le poids de ses cendres.

On fabrique en grand du papier lavé à la fois à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique; un filtre rond de 7 centimètres de diamètre, ainsi purifié, ne fournit plus que $0^{gr},0007$ de cendres.

360. Cendres des filtres. — Un papier étant adopté, on détermine la proportion de cendres qu'il fournit. En rapportant le poids des cendres à celui du papier, on serait obligé de sécher et de peser chaque filtre avant de l'employer, aussi n'agit-on pas ainsi d'ordinaire. On préfère tailler les filtres d'une grandeur fixée, et déterminer le poids moyen des cendres laissées par eux; on admet alors que l'erreur causée par les inégalités d'épaisseur du papier est négligeable; un papier trop irrégulier doit donc être écarté. Pour tailler les filtres de grandeur constante, on plie le papier comme pour faire un filtre sans plis (§ 345), et on l'applique sur un quart de cercle en carton ou mieux en métal dont les côtés de l'angle droit sont mis en coïncidence avec ce

filtre; en détachant par un coup de ciseaux le papier qui asse la courbe du quart de cercle, on obtient un filtre régulier t on reproduira indéfiniment les dimensions toutes les fois l'on opérera de la même manière avec le même patron. Si c on incinère 8 ou 10 filtres ainsi taillés (§ 204), en divisant 8 ou par 10 le poids des cendres fournies, on obtiendra un ls moyen de cendres qui pourra être accepté dans toutes les lyses où on incinérera un filtre de même grandeur formé avec ıême papier.

our plus de commodité, au lieu de couper suivant les rayons cercle, les bords rectilignes du quart de cercle servant de on, on les limite par deux bandes de la feuille métallique, vées perpendiculairement à son plan ; on applique sur l'équerre si formée, les plis du papier qui, dans ces conditions, se trouve ntenu facilement dans la position voulue. D'ordinaire, on dis- e de deux ou trois patrons qui correspondent aux deux ou s grandeurs de filtres usitées en analyse; on écrit sur cha- d'eux le poids des cendres d'un filtre taillé suivant son con- r avec le papier adopté.

361. Marche a suivre. — Les filtres en papier sans plis sont, beaucoup, les plus usités en analyse; on les emploie tantôt s la pression ordinaire (§ 345), tantôt avec aspiration (§ 353 § 354), en tenant compte des recommandations faites précé- mment d'une manière générale; celles de ces recommanda- ıs qui ont pour but d'éviter toute déperdition de produit, vent cependant être particulièrement suivies. Nous rappel- ons les plus indispensables : 1° ne pas verser le liquide sans ger son écoulement par une baguette de verre et sans sser la paroi du vase à vider (§ 325); 2° verser le liquide sur ôté du filtre et non au milieu, ce qui occasionnerait des pro- ions (§ 343); 3° faire arriver le liquide filtré tombant de la ille de l'entonnoir, sur la paroi du récipient placé au-dessous, on au milieu de la surface liquide, ce qui entraînerait ement des pertes par projection; 4° couvrir l'entonnoir avec lame de verre pour éviter les poussières atmosphériques; iltrer à chaud, s'il est possible, afin d'abréger l'opération 48); 6° faire précéder la filtration d'une décantation, afin de as garnir le filtre de matières solides qui en l'obstruant retar-

deraient l'opération (§ 339) ; 7° ne verser sur le filtre sans décantation préalable, que des quantités de matière solide assez faibles par rapport à son volume, le lavage devenant difficile dans les conditions contraires.

D'ailleurs, la filtration et le lavage des précipités en analyse quantitative, sont des opérations connexes, et il est indispensable de tenir compte, en faisant la première, des exigences qu'entraine une pratique parfaite de la seconde. Nous reviendrons donc sur ce sujet en étudiant le lavage (§ 370 et suivants).

362. Un point intéressant est la récolte sur le filtre de la totalité du précipité. Tout d'abord, le lavage par décantation étant terminé (§ 374), on ajoute une dernière fois du liquide sur le précipité, on agite de manière à mettre ce dernier en suspension, et on verse sur le filtre, en s'aidant au besoin de la fiole à laver (§ 376). On arrive, en répétant cette pratique, à faire passer dans l'entonnoir presque toute la substance insoluble. Toutefois, des parcelles de cette dernière restent plus énergiquement attachées au verre. On les enlève au moyen d'une plume dont on a arraché les barbes, en ne laissant garni qu'un espace de 2 à 3 centimètres, situé vers l'extrémité : on frotte le verre avec la brosse ainsi faite, et on met en suspension dans le liquide les particules qui étaient fixées à la paroi. Dans certains cas, lorsque le lavage n'est pas terminé, on redissout le précipité dans un réactif approprié, et on le précipite de nouveau par addition d'un second réactif.

La filtration par aspiration, dans un filtre sans plis, disposé sur un entonnoir muni d'un cône de platine, mériterait d'être employée plus couramment qu'elle ne l'est aujourd'hui. Nous avons indiqué les conditions dans lesquelles elle doit être pratiquée (§ 354). Elle épargne beaucoup de temps et de travail.

363. Filtres divers. — Les filtres en amiante, en fulmi-coton et en verre filé (§ 346) peuvent quelquefois être employés en analyse. Dans certains cas, ils permettent une filtration rapide ainsi qu'un lavage facile du résidu insoluble ; cela arrive surtout lorsqu'on fait intervenir une aspiration énergique ; il est alors indispensable que la matière insoluble, si c'est elle que l'on doit peser, puisse l'être sans calcination préalable, sa séparation complète du filtre n'étant pas possible. On sèche le filtre avec l'entonnoir du

uel on l'a disposé, puis on pèse le tout; après avoir filtré et é la matière, on sèche de nouveau l'entonnoir avec son contenu on pèse; le poids du corps dosé est donné par différence.

3.

EXPRESSION

364. En soumettant à la compression, dans un espace à paroi méable, le mélange d'un solide pulvérulent et d'un liquide, on ermine l'expulsion du liquide compris entre les interstices du de et son passage à travers la paroi. L'énergie de la pression à uelle on a recours, varie c la nature du mélange ussi avec le degré de per- tion que l'on se propose tteindre dans la sépara- n. L'expression ne diffère ac de la filtration sous ession (§ 357) par rien ssentiel, mais seulement le mode d'application de pression : l'expression respond à une paroi per- able dont on diminue pro- essivement le volume, alors e la filtration s'opère à vers une paroi immobile. Dans les cas les plus sim- es, pour *exprimer* on se contente d'enfermer la masse dans un ge dont on fait un nouet que l'on serre entre les mains ou à de d'une pince; on agit plus efficacement en roulant le linge tour du mélange et en le tordant.

Fig. 189. — Presse à vis.

365. Presses. — Les presses à vis de petites dimensions g. 189) rendent beaucoup de services pour l'opération qui nous cupe. On introduit un nouet en étoffe contenant le mélange, ns un cylindre creux (*seau*), à paroi perforée, et reposant par

sa base sur un plan rigide; un disque formant piston, étant poussé dans ce cylindre par le mouvement de la vis, presse sur le noyau et chasse au dehors le liquide qu'il contient. Pour éviter les projections de ce liquide, un cylindre creux, à parois pleines, entoure le seau perforé. Une rigole tracée autour du siège de ce dernier, récolte le liquide exprimé et le conduit à un bec saillant, au-dessous duquel on place le vase destiné à le recevoir. Il est toujours bon de fixer l'instrument au sol ou à une table; cela devient surtout indispensable lorsque le poids de la presse est faible et ne présente pas une résistance suffisante à l'action exercée par les bras. Lorsque la matière solide est en fragments un peu volumineux, qui ne peuvent traverser les ouvertures pratiquées dans le seau, on se dispense d'enfermer le mélange dans une toile.

Dans tous les cas, on ne doit presser que lentement : une compression exercée plus rapidement que ne peut se faire la sortie du liquide, entraîne la rupture de l'étoffe et même du seau. Cette précaution est surtout nécessaire avec les liquides visqueux.

Les presses hydrauliques, les presses à percussion, les presses à leviers articulés, etc., servent aussi dans les laboratoires, mais seulement pour les opérations qui portent sur de grandes quantités.

4.

ESSORAGE

366. Essorage par les corps poreux. — Certaines matières ayant la propriété de s'agglomérer par la compression, il n'est pas possible de les soumettre à l'action de la presse pour séparer les liquides qui les mouillent. D'autres, en cristaux fragiles, ne supportent aucune action mécanique énergique sans se briser. C'est à ces substances diverses que l'on applique l'essorage ; celui-ci intervient surtout de trois manières différentes : par des actions capillaires, par la force centrifuge, ou enfin par succion.

Dans le premier cas, on met le mélange à essorer en contact avec un corps poreux; par capillarité, le liquide s'imbibe dans ce dernier, en abandonnant le solide auquel il était mélangé. Les matières poreuses les plus usitées sont le papier non collé, la brique, le plâtre et la porcelaine dégourdie.

employer le papier, on étale le mélange sur une feuille de filtrer, placée elle-même sur plusieurs doubles de papier le. L'action est beaucoup plus rapide si on exerce sur le certaine compression, insuffisante pour agglomérer la ou la briser, mais suffisante pour déterminer un contact fait des feuilles de papier entre elles et avec la masse. Le st de superposer au mélange un paquet de papier sem- celui qui le supporte, et de placer sur le tout une plaque ie l'on charge d'un poids approprié à la nature du pro- oré. Lorsque le papier est complètement imbibé de on l'enlève, à l'exception des feuilles immédiatement en avec le solide, et on le remplace par du papier sec.

On peut agir de même, en étalant le mélange sur une un carreau de plâtre bien sec ou une plaque de porce- gourdie, fabriquée spécialement pour cet objet; on atteint idement encore le même résultat, en disposant le corps eux plaques semblables. La porcelaine dégourdie étant finement poreuse des substances précitées, est aussi celle quelle les actions capillaires sont les plus énergiques; sa ce aux réactifs contribue encore à rendre son emploi très andable. Seul, son prix élevé lui fait préférer quelquefois ques poreuses, fines et homogènes, et les carreaux de Ces derniers, quand on les prend dans le commerce, sont re grossier et percés de trous dans lesquels pénètre le ssoré qu'on a ensuite quelque peine à recueillir; on en de très convenables, en coulant une bouillie bien homo- plâtre fin à modeler, dans des moules en papier très légè- huilé, et en faisant sécher la masse à l'étuve après sa soli- on.

ESSORAGE PAR LA FORCE CENTRIFUGE. — L'industrie fait usage depuis s, d'instruments mécaniques, les *turbines*, *toupies* ou *essoreuses*, tuent dans des conditions excellentes, la séparation d'un solide et ide en soumettant à un mouvement de rotation rapide le mélange corps renfermés dans une enveloppe finement perforée : le solide retenu par l'enveloppe, tandis que le liquide, entraîné par la force e, s'échappe par les perforations. On utilise actuellement dans les ires, des instruments de ce genre, de petites dimensions et faciles à à la main; ils sont susceptibles de rendre de bons services.

Le plus répandu consiste (fig. 190) en un panier cylindrique C, en laiton perforé, fixé à un axe d'acier *aa'*. Ce dernier repose, par sa pointe *a*, dans une crapaudine, et porte au-dessous du panier une poulie à gorge P; il est, à sa partie supérieure, creusé d'un trou central dans lequel pénètre la pointe d'une vis solidement maintenue par une traverse TT'; ainsi suspendu verticalement entre la crapaudine et la vis, il tourne facilement autour de son axe. Il peut d'ailleurs être enlevé et replacé rapidement, la traverse étant mobile autour d'une charnière en T', lorsqu'on a supprimé une tige d'acier qui la maintient en T. C'est dans ce panier métallique démontable, que l'on verse le mélange à essorer; suivant la ténuité du solide, on garnit préalablement la paroi perforée du panier cylindrique, d'une toile métallique fine, et même on interpose entre cette toile et la paroi, une bande d'étoffe plus ou moins serrée. Une boîte cylindrique SS' en métal, entoure le panier mobile; elle récolte les

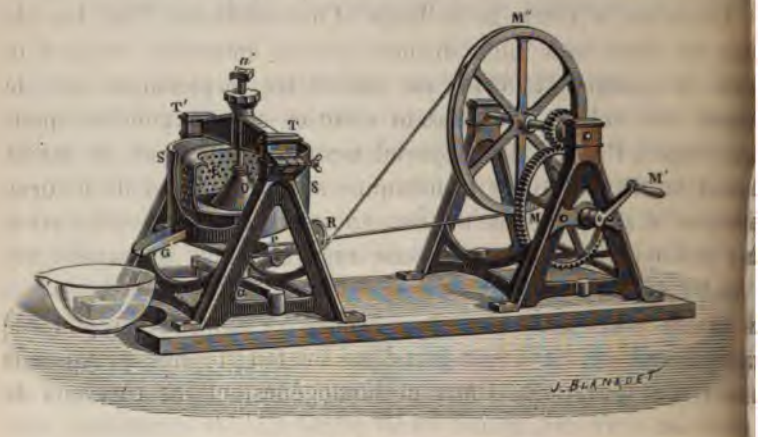


FIG. 190. — Essoreuse.

gouttelettes de liquide que la force centrifuge projette au dehors du panier, lorsqu'un mouvement très rapide de rotation se trouve imprimé à celui-ci; elle dirige par un bec saillant G, ce liquide vers un vase destiné à le recevoir. Pour rendre plus facile la sortie du solide essoré et le nettoyage de l'appareil, le panier est formé de plusieurs pièces qui se fixent les unes aux autres par des fermetures à baïonnette. A l'intérieur du panier, la base de l'axe AA' est entourée d'un cône métallique *o* sur lequel on verse les liquides à introduire dans l'appareil en mouvement : la vitesse étant plus faible à sa surface qu'à celle du panier lui-même, on évite ainsi les projections, en même temps qu'on assure l'exacte répartition de la matière sur la paroi perméable. On peut rendre l'appareil inattaquable aux réactifs, en platinant le panier et son enveloppe.

Quant à la mise en mouvement du panier, on la produit au moyen d'un moteur à manivelle MM'M'', relié à la poulie P par une corde sans fin. Ce moteur est un système d'engrenages, ou mieux encore de cônes à friction,

niné par une roue à gorge dans laquelle s'applique la corde sans fin. Cette ière peut être raidie par le déplacement d'une poulie mobile R. Certains areils de ce genre permettent d'atteindre une vitesse de rotation de 0 tours à la minute (M. Sourdat).

isons dès maintenant que cet instrument se prête très bien au lavage matières solides : il suffit, après l'essorage, de verser sur le cône du er dont on a ralenti quelque peu le mouvement, une quantité de liquide sante pour imbiber la masse, et d'essorer de nouveau sous l'action d'une tion rapide. On peut répéter cette opération autant de fois qu'on le nécessaire.

69. Essorage par succion. — L'essorage par succion s'exé- très facilement au moyen des trompes (voy. ce mot).

orsqu'on a filtré le mélange d'un solide et d'un liquide s un filtre sans plis, disposé sur un entonnoir muni d'un e en platine (§ 354), on sépare très rapidement tout le ide du solide, en laissant celui-ci exposé pendant quel- temps à l'action de l'appareil aspirateur. Il en est de même nd la filtration a été pratiquée sur un tampon de matière euse disposée dans un entonnoir (§ 355) ; la séparation plus parfaite lorsqu'on tasse régulièrement la matière so- .

ans les deux cas, le liquide se trouve en quelque sorte déplacé l'air qui pénètre rapidement dans les espaces resserrés de la sse. Le lavage peut être pratiqué ensuite avec fort peu de solvant.

LAVAGE

370. Tous les moyens de séparation mécanique indiqués jus- ici, laissent subsister à la surface des solides une certaine antité du liquide qui les mouille. Le lavage, qui s'appuie a fois sur la séparation mécanique et sur la dissolution, met d'atteindre une purification beaucoup plus avancée. Cette opération consiste à mettre la matière en contact avec véhicule dissolvant le liquide qu'il s'agit d'éliminer, à sépa- une seconde fois le solide par un moyen mécanique ap- prié, puis à le traiter de la même manière avec de nouvelles

quantités de dissolvant autant de fois qu'on le juge convena à chaque séparation de dissolvant ayant été en contact av solide, on enlève une portion du liquide à éliminer, pe d'autant plus considérable que la dilution a été elle-même grande.

Le lavage s'applique également à la séparation de deux so lorsque l'un d'entre eux est soluble dans la liqueur de lavag pratique est alors la même que dans le cas précédent, la pre addition de liqueur transformant le corps soluble en une s lution, c'est-à-dire l'amenant à l'état liquide.

Une considération importante dans le choix à faire d'un cédé et d'une liqueur de lavage, est la déperdition du s lavé, qui peut se dissoudre plus ou moins pendant les o tions. La liqueur adoptée doit dissoudre le moins possib corps à laver et dissoudre au contraire abondamment l'imp à éliminer. Quant au procédé, il doit entraîner une consom tion minimum de dissolvant ; la solubilité du solide da dernier, si bien choisi qu'il soit, n'étant presque jamais n la perte en matière lavée est proportionnelle au volume liqueur employée. Dans la grande généralité des cas, le li de lavage est l'eau ; c'est donc l'exemple que nous consi rons de préférence. D'ailleurs les modes opératoires sont près indépendants de la nature du liquide de lavage, si on de côté les précautions qui sont imposées par la volatil quelques-uns et qui consistent à peu près exclusivement à dans des vases fermés.

371. Lavage par décantation. — De toutes ces méthodes qui fournit les résultats les plus parfaits est basée sur de tions et des décantations successives. Elle est, il est vrai, lente dans l'application, mais elle permet d'atteindre sûr une purification très grande en employant des quanti liqueur de lavage limitées. Elle est applicable à toutes le stances possédant une densité suffisante pour se déposer ment. On doit la préférer à toute autre dans l'analyse q tative.

Soit un précipité insoluble dans l'eau, à purifier de subs salines, solubles dans le même véhicule. On délaye exactem précipité dans de l'eau pure, puis on abandonne la masse au

n vase cylindrique tel qu'un vase à précipiter, ou dans un réaction tronc-conique; le précipité gagne peu à peu le n vase et la solution qui le surnage s'éclaircit. Avec les pré-ns indiquées plus haut (§ 324 et suivants), on décante cette n aussi complètement que possible, puis on la remplace e nouvelle quantité d'eau distillée et on agite. La portion s ou autres matières solubles, restée dans le liquide qui uit le dépôt, se dilue dans toute la masse. On laisse déposer veau, on décante, on ajoute une troisième fois de l'eau-e, on opère une troisième décantation après agitation et etc. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on juge suffisante l'éli-on du corps soluble.

Le lavage est une opération trop importante pour que nous ne pas devoir entrer un peu plus avant dans l'étude des conditions lesquelles on doit le pratiquer. Nous indiquerons d'abord com-peut se rendre compte du degré de pureté auquel il permet d'at-

psons, pour préciser, que le précipité à laver soit délayé dans 1000 cen-cubes d'eau, et qu'à chaque décantation le volume de liquide laissé soit 100 centimètres cubes, le volume de la liqueur décantée étant timètres cubes. Le tableau suivant donne le poids de la substance à qui reste avec la matière lavée après chaque lavage, ainsi que les du liquide de lavage employé; il permet d'apprécier la marche de la tion. La lettre L y représente le volume d'eau ajouté au précipité, V ne décanté, v le volume du liquide restant avec le dépôt, R le rapport poids des impuretés laissées dans le dépôt et celui qui y existait à , et C la consommation totale en eau de lavage.

	L	V	v	R	C
e.	1000 cc.	900 cc.	100 cc.	$0{,}1$	1000 cc.
e.	900	900	100	$0{,}1 \times 0{,}1 = (0{,}1)^2 = 0{,}01$	1900
e.	900	900	100	$(0{,}1)^3 = 0{,}001$	2800
e.	900	900	100	$(0{,}1)^4 = 0{,}0001$	3700
...	.....	.....	.....	.....	.....

Dressons un tableau semblable en supposant que le volume d'eau c à chaque lavage, soit double de celui admis plus haut, le volume du laissé avec le dépôt restant le même.

	L	V	v	R
1er lavage.	2000 cc.	1900 cc.	100 cc.	$\frac{1}{20} = 0{,}05$
2e lavage.	1900	1900	100	$\frac{1}{20} \times \frac{1}{20} = 0{,}0025$
3e lavage.	1900	1900	100	$\frac{1}{20} \times \frac{1}{20} \times \frac{1}{20} = 0{,}000125$
4e lavage.	1900	1900	100	$\frac{1}{20} \times \frac{1}{20} \times \frac{1}{20} \times \frac{1}{20} = 0{,}00000625$
.....	.....	.....	.....	.....

De la comparaison des deux tableaux précédents il résulte clairemen augmentant le volume du liquide ajouté pour chaque lavage, on arriv même purification par un moins grand nombre d'opérations, mais e sommant un plus grand volume de dissolvant; cela constitue un av lorsque le corps lavé est très insoluble et se dépose rapidement. A traire, en multipliant les lavages, mais en pratiquant chacun d'eux a faible volume de dissolvant, on consomme moins de liqueur, et par s perd par dissolution moins du produit lavé; quand la solubilité de ce est notable, la seconde manière est donc préférable.

Modifions maintenant l'hypothèse du premier tableau en supposant cantation poussée plus loin, le volume laissé chaque fois étant 10 mètres cubes.

	L	V	v	R
1er lavage.	1000 cc.	990 cc.	10 cc.	$0{,}01$
2e lavage.	990	990	10	$0{,}01 \times 0{,}01 = (0{,}01)^2 = 0{,}0001$
3e lavage.	990	990	10	$(0{,}01)^3 = 0{,}000001$
4e lavage.	990	990	10	$(0{,}01)^4 = 0{,}00000001$
.....	.....	.....	.....	.....

Le rapprochement des chiffres de ce dernier tableau avec ceux du pre montre l'intérêt que l'on trouve à *pousser la décantation aussi loin qu sible* : au 4e lavage, par exemple, dans la dernière hypothèse que nous faite, avec une consommation d'eau à peine plus considérable que dans la mière, on laisse une quantité d'impureté 10 000 fois plus faible.

Les exemples précédents indiquent quelles sont les conditions riques dont on doit se rapprocher pour atteindre rapidement à une p

on avancée en employant peu de liquide. Ils indiquent aussi comment ervviennent les propriétés des corps traités, pour limiter et varier les condi- s d'application.

373. Les considérations qui précèdent supposent que la masse té suffisamment agitée avant chaque dépôt, pour que les par- s solubles se soient réparties exactement dans le dissolvant. contact doit être prolongé et les agitations répétées plus fré- emment, quand on opère sur des matières poreuses ou orga- sées qui, par leur texture, s'opposent à l'action du liquide. Cer- ns composés gélatineux retiennent énergiquement aussi, les bstances solubles qui les accompagnent; avec le sesquioxyde de ou l'alumine hydratés, par exemple, la diffusion des sels solu- s dans la masse d'eau, ne se fait qu'avec lenteur et il con- nt de maintenir quelque temps le mélange à l'ébullition avant laisser déposer.

Le lavage à chaud, quand la chaleur n'entraîne pas une augmen- on sensible dans la solubilité de la matière à laver, présente effet plusieurs avantages. Tout d'abord, le corps à éliminer nt plus soluble à chaud qu'à froid, se répartit plus exactement s toute la masse. En même temps, les liquides étant plus mo- s à chaud, le dépôt se fait plus vite et l'opération se trouve sidérablement abrégée. Enfin, l'élévation de la température sse les gaz tenus en dissolution dans l'eau; or ces gaz, au con- d'un grand nombre de corps solides, se dégagent lentement, nent des bulles qui s'attachent au précipité et soulèvent celui- lans la masse liquide, ce qui empêche le dépôt d'être complet.

374. *Lavage par décantation avec filtration.* — Si le produit é est précieux ou s'il doit servir à un dosage, la nécessité de n rien perdre, entrave beaucoup le lavage par décantation éré comme il vient d'être dit; en outre, il faut attendre fort gtemps pour que la solution surnageant le dépôt, soit parfaite- nt limpide. En analyse, on écarte toujours ces difficultés en unissant la filtration à la décantation. On verse alors sur un tre chaque solution décantée et on n'ajoute l'une d'elles qu'a- ès que celle qui l'a précédée, a filtré entièrement : les petites rtions du précipité arrêtées par le filtre, se trouvent ainsi lavées r les liqueurs de plus en plus pures qui se succèdent. Le lavage nt jugé suffisant, on entraîne exactement la totalité du dépôt

(§ 362) sur le filtre où il s'égoutte; on termine en plaçant avec précaution le filtre et son contenu, entre des doubles de papier qui l'essorent, puis en le desséchant à l'abri des poussières atmosphériques. On peut encore sécher le tout sans enlever le filtre de l'entonnoir.

375. L'exactitude du lavage peut toujours être appréciée par l'état de la dernière liqueur décantée. Il est évident que l'élimination de la substance ou des substances solubles, sera d'autant plus parfaite qu'on en retrouvera une moindre quantité dans cette dernière liqueur. Si le corps lavé est tout à fait insoluble et si le produit éliminé est fixe, il suffira de constater que la liqueur finale est volatile sans résidu, pour être certain de la perfection du lavage; quelques gouttes de liqueur chauffées sur une lame de platine brillante, permettent de faire très rapidement cette constatation. La coloration disparue, l'action sur le papier de tournesol, les réactions caractéristiques des matières à éliminer, etc., peuvent encore fournir des renseignements utiles. C'est ainsi que l'impureté étant un chlorure, la liqueur dernière ne doit pas se troubler par le nitrate d'argent; dans le cas d'un sulfate, elle ne doit pas louchir par le chlorure de baryum ; un reste d'acide rougit le tournesol, etc.

Il est encore plus exact de se rendre compte de l'efficacité d'un lavage en notant les volumes des liquides décantés et de ceux qui ont été laissés avec le dépôt. On opère pour cela dans un vase cylindrique et on y mesure les hauteurs des niveaux avant et après chaque décantation. Dans les analyses quantitatives précises, il convient de continuer le lavage jusqu'à ce que le liquide resté sur le précipité lors de la première décantation, ait été dilué de 10000 fois son volume (M. Bunsen).

376. Fioles a laver. — Pour verser le corps solide et le faire passer tout entier du vase sur le filtre, on se sert du liquide employé pour les lavages, en le projetant avec force sur la paroi du vase ; en s'écoulant, il entraîne avec lui les parcelles du corps qu'il a d'abord détachées par frottement. On se sert surtout pour cela de la fiole à laver de L. Gmelin. Cet instrument, appelé aussi *fiole à jet* ou *pissette* (fig. 191), est une modification d'un a du même genre, mais assez imparfait, dû à Berzelius. Il cons

n vase quelconque à ouverture étroite, un matras à fond plat lus souvent, que l'on ferme au moyen d'un bouchon percé de x trous ; par l'un de ces trous, pénètre jusqu'au fond du vase, ube de verre recourbé de plus de 90° à quelques centimètres essus du bouchon, et effilé à son extrémité extérieure ; par tre, passe un second tube ouvert intérieurement un peu au-ous du bouchon et recourbé au dehors, sa branche libre se vant sensiblement sur le prolongement de la branche exté-re du premier tube. Le vase contenant de l'eau distillée, si on fle avec la bouche par le second e, l'air se comprime dans le matras, sse le liquide dans le premier tube e fait sortir par l'orifice effilé ; l'eau happe sous la forme d'un jet mince, né d'une vitesse d'autant plus grande l'on souffle plus fort. Ce jet peut dirigé sur toutes les surfaces aux-lles adhère la matière solide à en-ner ; pour changer plus facilement direction, on coupe quelquefois le mier tube à 3 ou 4 centimètres de extrémité effilée, puis on réunit les x portions coupées et bordées à la pe, par un tube de caoutchouc, en intenant un léger écart entre les sections : la flexibilité du utchouc permet ainsi de donner au jet telle direction que l'on t, sans qu'il soit nécessaire d'incliner la fiole à laver. Cette rnière condition présente un certain intérêt en analyse quan-tive, lorsque le niveau du liquide est bas dans le matras : l'air les mouvements d'inclinaison amènent au voisinage du tube sortie, s'échappe en projetant le liquide d'une façon irrégu-re qui peut entraîner des pertes de la matière lavée.

Fig. 191. — Fiole à laver.

377. On dispose encore quelquefois le tube par lequel s'échappe le liquide, manière à lui communiquer une inclinaison que l'on peut changer à onté. Un peu au delà de sa première courbure, on le recourbe deux (fig. 192, B) de façon à le terminer par une branche horizontale dans direction perpendiculaire à la sienne. On adapte à son extrémité un ond tube de même forme, mais plus court et portant, soudée à sa nche horizontale, une partie un peu plus large. Le bout du premier

tube vient pénétrer dans cette partie large; l'espace compris étan exactement par un tube de caoutchouc d'épaisseur convenable et sant fermeture étanche, le second tube qui est mobile, peut tourner du premier formant axe dans le joint ainsi disposé, et recevoir toute i son voulue.

378. Dès que les lèvres quittent l'appareil, l'air comprimé s'échapp fiole et le mouvement de l'eau s'arrête. On a indiqué divers arrang qui permettent de maintenir la fiole en pression. Le plus simple co adapter à l'orifice d'arrivée de l'air dans l'appareil, une soupape (fig. s'opposant au retour du gaz en arrière. U soupape se construit aisément (M. Bunsen) minant le tube de verre par un tube de caou un peu épais, long de quelques centimètres, à son extrémité par une baguette de verre p portant vers son milieu, parallèlement à s une fente de 1 centimètre de longueur, net pratiquée avec une lame bien aiguisée; lo soufflant, on comprime l'air dans le tube d'a cet air tend à dilater la paroi flexible, écarte les lèvres de la fente et s'é dans la fiole; lorsqu'au contraire on cesse de souffler, la pression à l'in du vase se trouvant plus grande que celle de l'atmosphère, tend à c l'air au dehors, mais les deux lèvres de la fente sont alors appuyées ment l'une sur l'autre par cet excès de pression, et le gaz ne peut s'éc entre elles.

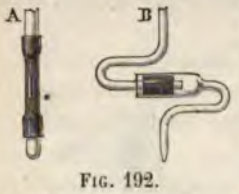


FIG. 192.
Fiole à laver (détails).

Avec un robinet de verre placé sur le tube de sortie, on maint vase en pression tout en supprimant l'écoulement du liquide; un seco binet adapté à un troisième tube qui traverse le bouchon de la fiole, de laisser échapper dans l'atmosphère l'air comprimé dans le vase et er le fonctionnement de celui-ci, etc. Enfin on peut éviter de souffler bouche, en adaptant à l'appareil une soufflerie quelconque, une po caoutchouc à soupape, par exemple.

En résumé, la fiole à laver de Gmelin peut être modifiée de beauc manières et on l'a pourvue de dispositions parfois très ingénieuses, plus simplement disposée (§ 376) est toujours la plus usitée.

379. Comme vase, on préfère, avons-nous dit, la fio matras à fond plat, qui peut aller au feu et servir bien à chaud qu'à froid. Afin de manier sans inconvéni fiole à laver lorsqu'elle est chaude, on garnit son col substance peu conductrice de la chaleur; tantôt on l'en d'une feuille de liège ou d'une poignée de bois fend évidée, qu'on fixe au moyen de fils de cuivre fins; tant on enroule sur lui une corde, en serrant les spires à recouvrir complètement le verre sur une hauteur

Le seul moyen de laver moins incomplètement un poids notable de matière, consiste à détacher la masse du filtre, à la délayer dans une nouvelle quantité d'eau et à verser le tout sur un second filtre, puis à répéter cette manœuvre autant de fois qu'il est nécessaire. Dans ce but, après avoir suspendu l'entonnoir au-dessus du vase destiné au lavage, avec une baguette de verre on perce la pointe du filtre, puis, au moyen du jet d'une fiole à laver, on fait tomber le contenu dans le vase par l'ouverture ainsi pratiquée. Ce procédé est fort imparfait et assez pénible; mais, pour certaines substances gélatineuses, on est contraint d'y recourir.

Quand c'est le liquide que l'on se propose de recueillir, et qu'il importe peu de laisser des débris de papier dans le solide, on délaye dans l'eau le filtre avec son contenu, on agite énergiquement et on verse sur un second filtre. En répétant plusieurs fois cette manœuvre, on arrive à entraîner la matière soluble.

382. Avec peu de substance et un filtre sans plis, le lavage se fait au moyen de la pissette. On verse d'abord le mélange sur le filtre disposé comme il a été dit plus haut (§ 345); la filtration terminée et la matière solide égouttée, à l'aide du jet de la fiole à laver, on détache les particules restées dans le vase qui contenait le mélange, et on les entraîne dans le filtre. Ceci fait, on projette l eau un peu au-dessous du bord supérieur de l'entonnoir, mais en inclinant la veine liquide vers le fond du filtre, où on réunit ainsi la masse solide. On laisse égoutter, on ajoute de nouveau liquide, on laisse égoutter de nouveau, et ainsi de suite jusqu'à ce que la liqueur de lavage présente les caractères de pureté nécessaires. A chaque addition d'eau, qui ne doit être faite que sur le produit égoutté, on agite soigneusement la masse avec le jet de la pissette, pour éviter qu'elle n'échappe en quelqu'une de ses parties à l'action du dissolvant.

Les lavages sur filtre peuvent être pratiqués dans ces conditions. En analyse quantitative cependant, il est bien préférable de laver sur un filtre sans plis, placé dans un entonnoir muni d'un petit cône de platine (§ 354), en faisant intervenir une aspiration énergique. C'est là, en effet, une méthode qu'on ne saurait trop recommander; ses avantages pour le lavage ne sont pas inférieurs à ceux que nous avons indiqués pour la filt Elle donne une séparation du liquide aussi parfaite que p

met d'effectuer en quelques instants un très grand nombre ages successifs, avec une quantité de liquide relativement ible. L'aspiration doit être supprimée au moment de chaque on de ce dernier.

s tous les cas, qu'on opère ou non avec aspiration, un point tant est que le bord du filtre laisse celui de l'entonnoir sur une hauteur de 5 à 10 millimètres. Il est nécessaire, en de ne pas négliger le lavage du haut du papier; pour cela, rige, à plusieurs reprises, le jet de la fiole à laver sur le our de l'entonnoir, un peu au-dessus du filtre.

Lavage automatique. — Si le filtre est volumineux et la quantité de t considérable, on n'arrive pas à soulever les portions inférieures de la . On opère alors le lavage automatiquement, ce qui permet de suppléer lement à l'imperfection de la méthode, par une prolongation suffisante ération. A cet effet, on remplace constamment l'eau de lavage, dans le à mesure qu'elle s'écoule, et on maintient ainsi l'appareil toujours . Cette méthode imparfaite, si elle exige des volumes énormes de , présente du moins l'avantage de ne pas laisser le précipité se tasser papier sous l'influence des égouttages. Plusieurs dispositions permettent pliquer.

plus simple consiste à suspendre au-dessus de l'entonnoir, un flacon l'eau et renversé; celui-ci est placé à une hauteur telle que son gou- trouve en contact par ses bords avec la surface du liquide de l'en- r, lorsque celle-ci est au niveau à maintenir constant : si, par la filtra- a hauteur du liquide baisse dans l'entonnoir, les bords du goulot t d'être en contact avec le liquide extérieur, une bulle d'air pénètre dans on et détermine la sortie d'une quantité d'eau correspondante, laquelle it le niveau primitif et arrête la rentrée d'air. Et les choses continuent ant que le flacon contient du liquide. Pour disposer l'appareil, on rem- flacon, on le bouche, on le retourne, et on le suspend dans la position nable, puis, garnissant le filtre jusqu'à sa partie supérieure, on enlève ôt le bouchon. Cette disposition fonctionne sûrement; elle présente dant l'inconvénient de procéder au remplissage par mouvements ues qui déterminent parfois le passage du liquide par-dessus les du filtre : il est par suite nécessaire de fixer le niveau à une distance nte de ces bords.

Un autre arrangement consiste à alimenter le filtre avec un vase de te modifié d'après l'indication de Gay-Lussac (fig. 193). Soit M un flacon d'eau. Son bouchon est traversé par deux tubes : l'un *ab* est droit et aux deux bouts; l'autre *cdef* est un siphon (§ 328).

lernier étant amorcé et le vase garni de liquide jusqu'en *mn*, l'écoule- commence sous la pression *n'f*, mais aussitôt, le niveau *mn* s'abaissant, le partiel se fait dans le flacon et l'air extérieur tend à y pénétrer par

le tube *ab*. Jusqu'à l'arrivée de la première bulle d'air en *b*, la pression intérieure a diminué progressivement, et en même temps l'écoulement s'est ralenti; à partir de ce moment, l'air rentrant dans le vase par *b*, l'écoulement devient constant, car la tranche *bb'* est évidemment à la pression atmosphérique. La pression sous laquelle se fait l'écoulement est donc mesurée par la hauteur qui sépare *bb'* de *f*, et cela quel que soit le niveau mn dans le flacon. Supposons maintenant que le bas du siphon *f* soit plongé dans un liquide jusqu'en *bb'*, l'écoulement s'arrêtera; il reprendra dès que ce liquide s'abaissera de *bb'* vers *f*. En un mot, l'appareil tendra à maintenir le niveau constant en *bb'*. En pratique, il suffit de disposer l'appareil de telle manière que *c* plongeant au fond du flacon *f*, pénètre dans l'entonnoir E où doit se pratiquer le lavage. On enfonce alors *ab* dans le flacon, jusqu'à ce que l'orifice *b* soit dans le plan du niveau à maintenir constant dans l'entonnoir. Pour amorcer le siphon, il suffit de souffler un instant par l'orifice *a*; l'air comprimé dans le flacon chasse le liquide vers *cdef*.

FIG. 193. — Lavage continu.

Ce dispositif fonctionne très régulièrement. Cependant, lorsque le liquide tient des gaz en dissolution, ceux-ci, en se dégageant, s'accumulent vers le haut du siphon; les bulles gazeuses font baisser le niveau en *b'* d'une quantité correspondante à la hauteur qu'elles occupent dans le siphon, et même désamorcent celui-ci.

385. LAVAGE SUR LES FILTRES DE COTON, D'AMIANTE, ETC. — Lorsque la matière à laver livre aisément passage au liquide, le procédé de lavage le plus rapide et en même temps celui qui entraîne la moindre consommation de liquide, consiste à faire agir une aspiration énergique sur des filtres de coton, de fulmicoton, d'amiante ou de verre filé. On opère, comme il a été dit pour la filtration par aspiration, au moyen des mêmes filtres (§ 346). Lorsque la substance est essorée sur le filtre, on détache doucement le tube de caoutchouc qui relie l'appareil à la trompe aspirante et on laisse rentrer l'air dans le flacon, en évitant un mouvement brusque qui secouerait le précipité et le diviserait. On verse dans l'entonnoir du liquide de lavage, en ayant soin de laver les bords supérieurs du verre et de rassembler au fond les particules solides qui y adhèrent, puis on fait de nouveau le vide. On ne doit pas verser le liquide laveur pendant que l'aspiration fonctionne; il traverse alors trop rapidement cer-

es parties de la masse à laver et n'entre pas en contact avec autres parties. En répétant les lavages de la même manière, peut pratiquer chacun d'eux avec fort peu de liquide, et dé-er très exactement toutes les substances solubles. Ce pro-é doit être recommandé; il tend d'ailleurs à se répandre s les laboratoires pourvus d'appareils aspirateurs. L'extrême idité qu'une aspiration énergique communique aux mouve-ts des liquides, permet de purifier par lavage des matières ement solubles dans le véhicule employé. C'est ainsi que, ni à la cristallisation troublée (§ 306), ce mode opératoire stitue l'un des meilleurs moyens de purification des corps tallisables; on verse sur le filtre la bouillie homogène pro-ant de la cristallisation troublée, on l'essore exactement par cion, puis, arrêtant l'aspiration, on verse à sa surface quel-s centimètres cubes de liquide, et on renouvelle aussitôt l'as-ation. On élimine ainsi toute l'eau mère en une ou deux fois sans perte notable de produit, l'action du liquide ajouté sistant presque exclusivement, à cause de la faible durée du tact, à déplacer mécaniquement la liqueur qui souille les staux.

Ce procédé peut même être appliqué en analyse, lorsque le cipité recueilli et lavé peut être pesé sans calcination préa-le (§ 269).

386. Lavage par un liquide sous pression. — Le lavage sous pression, moyen du filtre-presse, a été indiqué à propos de la filtration pratiquée c cet instrument (§ 357).

CHAPITRE XII

MANIPULATION DES GAZ

387. ÉTAT GAZEUX. — Les gaz sont des fluides compressibles et élastiques, dont la propriété la plus caractéristique est d'augmenter de volume indéfiniment lorsque l'espace qui les contient vient lui-même à augmenter. Tandis que le volume occupé par un poids donné d'un liquide ou d'un solide, dépend à peu près uniquement de la densité propre à ce liquide ou à ce solide et de sa température, le volume d'une masse gazeuse varie de plus en raison inverse de la pression qu'elle supporte (loi de Mariotte). En outre, alors que les solides et les liquides possèdent chacun un coefficient de dilatation particulier, les gaz se dilatent ou se contractent tous également sous l'influence des variations de la température (loi de Gay-Lussac).

Ce qui vient d'être dit des gaz s'applique aux vapeurs lorsque celles-ci se trouvent placées dans des conditions de température et de pression suffisamment éloignées de celles qui déterminent leur liquéfaction. Les vapeurs obéissent d'autant mieux aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, que l'éloignement en question est plus considérable. D'ailleurs, on a vu (§ 216) qu'il n'existe entre les gaz et les vapeurs aucune différence essentielle, aussi donne-t-on d'ordinaire le nom de gaz aux fluides élastiques difficilement liquéfiables, et plus spécialement à ceux qui ont été regardés jusqu'à ces derniers temps comme permanents.

388. Les densités des corps simples ou composés, comparées sous forme gazeuse, sont proportionnelles aux équivalents. Cette loi due à Gay-Lussac, entraîne la conséquence suivante : quand on donne l'état gazeux aux corps définis pris en quantités égales à leurs poids équivalents, et qu'on les compare dans des conditions identiques de température et de pression, ils occupent tous le même volume. Ce volume est double de celui occupé par 1 équi-

ent ou 1 gramme d'hydrogène, quadruple de celui occupé par quivalent ou 8 grammes d'oxygène. Cette relation conduit à dire les formules des composés chimiques correspondent à 2 vo- es de vapeur, si on prend pour unité de volume l'espace occupé 1 équivalent d'hydrogène, ou bien à 4 volumes de vapeur, si dopte pour unité le volume de 1 équivalent d'oxygène. Dumas nné une grande importance à cet ordre de faits pour la déter- ation des poids moléculaires, aussi la mesure des densités des et des vapeurs considérées comme gaz, s'impose-t-elle très uemment au chimiste. Toutefois comme cette mesure est ement d'ordre physique, nous ne nous y arrêterons pas ici.

89. Modes opératoires. — Les premières indications rela- s aux moyens de recueillir les gaz, de les transvaser et de les urer, ont été données en 1719 par Moitrel d'Élément. Elles été le point de départ des recherches sur les corps gazeux, herches qui ont joué vers la fin du siècle dernier, un rôle sidérable dans le développement de la chimie.

i perfectionnées que soient les méthodes actuelles, elles ont varié quant au principe depuis plus d'un siècle et demi; elles t toujours basées sur l'emploi de liquides dépourvus de la pro- été de dissoudre le fluide aériforme sur lequel on opère. Elles sistent à agir sur les gaz au sein de ces liquides, à peu près mme on le fait sur les liquides eux-mêmes qu'on manipule dans mosphère; toutefois, comme les gaz sont moins denses que liquides, ils gagnent la partie supérieure des vases qui les ren- ment avec ces derniers; c'est là surtout ce qui donne un carac- e particulier aux procédés appliqués aux gaz.

Les méthodes en question s'appuient aussi sur ce fait que les sont des fluides élastiques, diminuant de volume par la com- ssion, en augmentant dès que la pression qu'ils supportent nt à diminuer, transmettant aux solides et aux fluides qui les chent la force qu'ils ont emmagasinée par la compression, etc. ous nous occuperons successivement des appareils et des ens à l'aide desquels les gaz sont *produits*, *recueillis*, *trans- s*, *lavés*, *dissous*, *desséchés*, *conservés* et *mesurés*.

A. — Production des gaz.

390. Quoique les réactions permettant de produire les gaz soient très variées, les appareils dans lesquels on effectue ces réactions sont, au contraire, peu nombreux, au moins quant au principe. Ils consistent généralement en un vase fermé de toutes parts, sauf en un point qui est l'orifice de dégagement. Le gaz engendré dans l'appareil, s'y accumule, s'y comprime lui-même, puis s'échappe dès qu'il a acquis une pression plus considérable que celle exercée sur l'orifice de dégagement par le milieu extérieur.

Ces appareils sont de deux sortes : les uns fonctionnent d'une manière continue et donnent en une seule fois tout le gaz que peuvent produire les réactifs mis en œuvre. Les autres sont, au contraire, intermittents dans leur fonctionnement; la production du gaz qu'ils fournissent peut être arrêtée ou provoquée, soit par la fermeture ou l'ouverture d'un robinet, soit par tout autre mouvement peu compliqué.

391. Appareils a fonctionnement continu. — Leur disposition est toujours des plus simples. Ils consistent en un vase où s'accomplit la réaction et à l'ouverture duquel s'adapte exactement un bouchon percé d'un trou; celui-ci est traversé par un tube de verre étroit qui servira au dégagement du gaz. Si la réaction s'opère à la température ordinaire et sans chauffage, le vase est un flacon (§ 154, fig. 89), un col droit (§ 154, fig. 90) ou même une fiole à fond plat (§ 155, fig. 103). S'il est nécessaire de chauffer, on se sert d'un ballon (§ 155, fig. 102), d'une cornue (§ 155, fig. 105) ou d'une fiole à fond plat, quand la température ne doit pas dépasser celle à laquelle le verre se ramollit et se déforme; après avoir été lutés (§ 249), les vases de verre peuvent être utilisés jusqu'au rouge. A partir du rouge sombre, les cornues de grès (§ 179, fig. 119) vernissées à l'intérieur, et mieux encore les cornues de porcelaine (§ 178) doivent être préférées. Enfin, pour la préparation de certains gaz que l'on consomme par grandes quantités, on trouve avantageux d'opérer dans des cornues métalliques démontables qui, ne présentant pas la fra du verre ou de la poterie, peuvent servir à peu près indé

; c'est ce qui se fait d'ordinaire pour la préparation de l'oxy-
(voy. ce mot).

s tubes à dégagement sont en verre (§ 157) et de petit dia-
e. On les recourbe (§ 167) pour leur donner une forme ap-
riée à la disposition adoptée pour recueillir le gaz (§ 412).
gaz qui se dégage pendant les premiers temps, est tou-
impur ; il est mélangé à l'air de l'appareil. On laisse perdre
linaire les premières portions qui déplacent et entraînent cet
Pour avoir un gaz sensiblement pur, il est nécessaire d'at-
e qu'un volume gazeux cinq ou six fois plus grand que celui
air à entraîner ait été dégagé. Afin de diminuer la perte, on
donc faire usage d'appareils dont le volume n'excède pas celui
st indispensable. Pour certains gaz rares, on évite la déper-
n d'une aussi grande quantité de produit, en garnissant préa-
ment l'appareil, d'un gaz facilement absorbable par un
if sans action sur le corps à préparer. Le gaz carbonique est
ent utilisé en pareil cas ; en l'absorbant ensuite par la
sse, on obtient à l'état de pureté le composé gazeux avec
el il s'est dégagé.

92. Tubes de sureté. — Dans tout appareil producteur de
il peut arriver que le tube à dégagement soit obstrué par
e d'un incident quelconque, tel que l'entraînement mécanique
réactif solide ou la cristallisation d'un sel. Le gaz conti-
nt cependant à se former, la pression intérieure augmente et
rive bientôt un moment où les parois ne présentant pas une
stance suffisante à cette pression, l'appareil se brise avec
losion. La même chose arrive encore, sans obstruction du tube
égagement, lorsque la réaction se produit avec une trop
nde rapidité et que l'orifice d'écoulement cesse de suffire à la
ie du gaz produit. Non seulement la rupture de l'appareil
aîne la perte de l'opération, mais elle occasionne des projec-
de verre ou de réactifs, dangereuses pour l'opérateur. Les
s de sûreté ont pour effet de limiter la pression qui peut exister
les appareils et de livrer passage au contenu de ceux-ci, lors-
la limite pour laquelle ils ont été disposés, se trouve atteinte.
remplissent en même temps un autre office non moins im-
ant ; ils empêchent le vide de se faire dans les appareils, ce
peut causer des accidents du même ordre qu'un excès de la

pression intérieure. Il arrive, en effet, que la réaction étan
minée ou ralentie, la pression diminue dans le vase, soi
cessation du dégagement de chaleur qu'engendrait la réac
soit par condensation de vapeurs liquéfiables, etc. ; cette ra
tion du gaz intérieur n'est presque jamais suffisante pou
l'appareil ne résiste pas à la pression de l'air et se brise,
fort souvent il y a *absorption* : le tube à dégagement abouti
dans un liquide, livre passage à ce dernier, qui, refoulé p
pression extérieure, vient se déverser dans l'appareil sur le r
de l'opération ; dans ces circonstances, le vase chaud se bri
contact du liquide froid, ou bien encore la chaleur conservée p
résidu, détermine la vaporisation brusque du liquide rentra
par suite l'explosion de l'appareil, celui-ci étant incapab
résister à la pression des vapeurs ainsi formées instantanén

Les tubes de sûreté constituent, à proprement parler, des
metures hydrauliques.

393. *Tube droit.* — Le plus simple, mais non l'un des m
parfaits des tubes de sûreté, consiste en un tube droi
(fig. 194, A) qui pénètre verticalement dans l'appareil en tr
sant le bouchon ; il plonge par son extrémité inférieure *b*
le réactif liquide. La pression vient-elle à augmenter da
vase M par obstruction du tube à dégagement *cd* ou autrem
on en est averti par l'ascension du liquide de *b* vers *a*, et la dén
lation observée permet d'apprécier l'augmentation. Dans ces
ditions, l'excès de la pression intérieure sur la pression extéri
ne peut dépasser celle qui fait équilibre à une colonne liq
s'élevant du niveau à l'intérieur de M, jusqu'à l'extrémité
tube de sûreté ; une différence plus considérable entre les p
sions, déterminerait d'abord la sortie du liquide par *a*, et ens
celle du gaz, après que le niveau intérieur se serait abaissé
qu'en *b*. L'absorption est également impossible : une diminu
de pression dans l'appareil est annoncée par l'abaissemen
niveau du liquide dans le tube *ab* ; aussitôt que cette diminu
dépasse une colonne du liquide égale à la distance verticale
sépare *b* du niveau dans le vase M, l'air pénètre dans l'appare
la raréfaction du gaz se trouve dès lors limitée. En pratique,
hauteur du tube *ab* sera donc proportionnée à la pression s
laquelle fonctionnera l'appareil ; en outre, le même tube plong

ant plus profondément dans le liquide, que l'absorption plus fortement à craindre.

tube de sûreté droit, sert en même temps à l'introduction des ifs liquides. Il est alors plus commode de le terminer par un nnoir (fig. 194, B), soit en soufflant à son extrémité *a* un nnoir sphérique (§ 172), soit en lui soudant un tube de plus d diamètre (§ 173, fig. 117), ou même un entonnoir conique naire (§ 156, fig. 110) dont il prolonge la douille. A son ème simplicité, à sa forme peu fragile et à son fonctionnement on oppose parfois qu'il laisse dégager dans l'atmosphère les ques bulles gazeuses qui se présentent à son orifice inférieur;

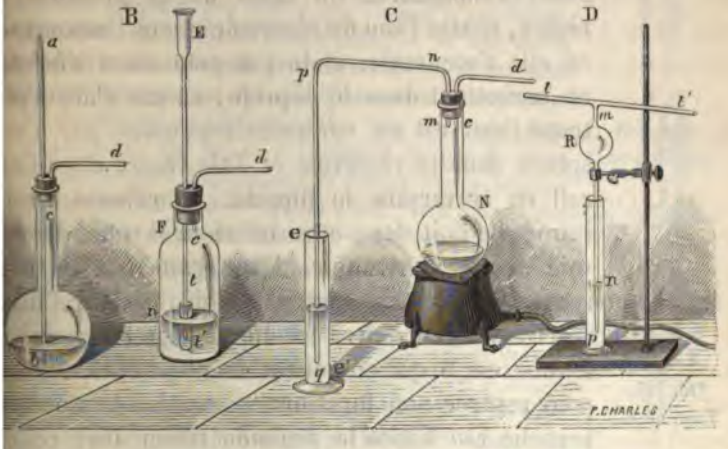


FIG. 194. — Tubes de sûreté.

remédie au besoin à cet inconvénient, qui est d'ordinaire ligeable, en recourbant sur elle-même l'extrémité inférieure *b*, simplement en engageant cette extrémité dans un tube ver- l *t'*, très court, plus large que lui, fermé par le bout qui ose sur le fond du vase F (fig. 194, B), et tenu en partie im- gé; le tube *t'* se garnit exclusivement du liquide versé par onnoir E.

e tube droit n'est applicable qu'aux appareils contenant un ide.

4. *Tube en S.* — Le tube en S, dit aussi tube de Welter 195), est formé de trois branches verticales E*m*, *mn* et *n*S,

séparées par des tubes courbés en demi-cercle. On lui co
le nom de tube en S, alors même que pour lui donner une
sition plus symétrique, on le recourbe en boucle, ce qui ne n
pas son fonctionnement. Il se termine vers le haut par un
noir E, et porte sur sa branche médiane un réservoir *r* sph
ou mieux cylindrique. Pour en faire usage, on l'adapte p
extrémité inférieure S à l'appareil dont il traverse le bo
puis on verse un peu d'eau ou un autre liquide, dans l'ento

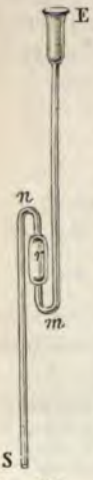


FIG. 195.
Tube en S.

cette eau s'écoulant dans le réservoir ainsi qu
la courbure inférieure *m*, prend un même
en *r* et dans le tube E*m*, si l'appareil comm
avec l'atmosphère. Un excès de la pressio
rieure, chasse l'eau du réservoir *r* vers l'entonn
où elle s'accumule, et le gaz peut alors s'éc
en barbottant dans le liquide; en cas d'abso
toute l'eau est au contraire repoussée par
sphère dans le réservoir et l'air rentre dans
reil en traversant le liquide. Le volume d
introduite doit donc être inférieur à ceux du
voir ou de l'entonnoir. L'eau peut d'ailleu
remplacée par tout autre liquide; quand l'
réactifs mis en œuvre est liquide, on l'introd
le tube en S qui en retient une quantité suf
pour assurer son fonctionnement. La hauteu
branche E*m* limite la pression intérieure; c
niveau du liquide dans le réservoir au-dessus de la cour
limite l'absorption. En prenant le mercure pour garnir u
en S, on augmente beaucoup l'écart des pressions sous les
il fonctionne.

On doit reprocher à ce tube de sûreté de former si
par un mouvement de trompe, le liquide entraîne l'air dan
pareil toutes les fois que le siphon s'amorce. Un désavantag
grand encore est sa fragilité : lorsqu'on adapte un tube en
bouchon, il est indispensable de ne jamais *saisir ce tube*
ment que *par sa partie droite inférieure* n S, et dans le voi
immédiat de l'extrémité S qu'on introduit dans le bouchon
si on applique la main sur la branche E*m* ou sur les cou
entre *n* et *m*, ou encore sur le réservoir *r*, tout mouv
imprimé au tube porte sur les courbures et celles-ci se

s la main l'opérateur. Les accidents ainsi occasionnés sont fréquents chez les commençants.

e tube en S, au lieu d'être adapté au bouchon de l'appareil ducteur du gaz, peut être soudé sur le tube à dégagement . 196). Le maintien du tube en S dans la position verticale, t indispensable à son fonctionnement, cette disposition, plus gile encore que la précédente, est appliquée s les appareils dont l'orifice est dirigé horitalement, aux cornues de grès ou de verre, par mple.

FIG. 196. Tube de Welter.

5. *Tube plongeur.* — On se sert quelquefois d'un tube ûreté très simple et peu fragile qui, comme le précédent, tionne avec un appareil sans liquide, et se fixe sur le à dégagement aussi bien que sur le vase lui-même, mais présente l'inconvénient d'être inefficace contre les absorp-. Il consiste en un tube *mnpq* (fig. 194, C) courbé deux à angle droit, fixé en *m* à l'appareil N, par le même chon que le tube à dégagement, et plongé par sa branche rieure *q* dans un vase *ee'* rempli d'eau ; dès que la pression en N peut ever la colonne d'immersion en *ee'*, le gaz s'échappe. En cas d'absorption, quide de *ee'* est refoulé en N.

n soudant sur le tube à dégagement, un tube vertical qu'on laisse pendre essous de lui et qu'on plonge par le bas dans un vase plein d'eau, on ve au même résultat. Une modification très simple permet outre de rendre ce tube de sûreté aussi propre à empêl'absorption qu'à éviter l'excès de pression. Il suffit ouffler un réservoir en R (fig. 194, D) et de donner au allongé dans lequel plonge le tube, un diamètre assez le pour que le liquide garnissant ce vase au-dessus ouverture du tube, ne puisse jamais remplir le réservoir qu'une absorption se produit.

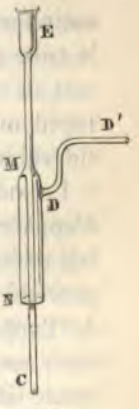


FIG. 197. Tube de Durand.

6. *Tubes à effets multiples.* — La nécessité d'adapter ultanément aux appareils, des tubes à dégagement et des s de sûreté, complique beaucoup leur montage et mul- les orifices à boucher en même temps que les causes de s. On diminue cet inconvénient au moyen de tubes qui plissent à la fois plusieurs fonctions (*tubes de Durand*). oit un tube à entonnoir EC (fig. 197), sur lequel on a soudé un tube MN qui le recouvre, ouvert en bas et fermé en par la soudure ; à la partie supérieure du second tube, , on a soudé un tube DD' à direction horizontale. Si on ajuste le tube MN le bouchon percé d'un appareil, ce bouchon occupant sur lui une posicomprise entre N et D, et si le liquide de l'appareil baigne le bas du

tube C, mais non l'orifice N, le tube à entonnoir fonctionnera comme de sûreté, DD′ servira de tube à dégagement, et le tout sera fixé à l'ap par un seul joint. On peut même supprimer complètement le bouch rodant extérieuremen· à l'émeri, le tube MN entre N et D, et en l'adapta goulot du vase qu'il ferme exactement.

397. Recherche des fuites. — Avant de mettre un app en usage, il est *indispensable* de vérifier si les joints qui r nissent ses différentes pièces, sont parfaitement étanches (aucune fuite ne livrera passage au gaz lorsqu'une pression un plus forte que celle de l'atmosphère, sera établie à l'intéri Les tubes de sûreté permettent de procéder très simplemen très rapidement à cette vérification.

Soit l'appareil représenté en A (fig. 194, § 393). On adapte *d* un tube de caoutchouc de quelques centimètres de longueu après avoir placé de l'eau dans le matras jusqu'à une hauteur périeure à celle de l'orifice *b* du tube de sûreté, on souffle dou ment par le tube de caoutchouc. La pression augmente dans matras et fait monter l'eau dans le tube de sûreté jusqu'à u hauteur que règle la compression exercée. On élève ainsi le niv jusqu'à quelques centimètres au-dessous de *a*, et aussitôt on pi fortement le caoutchouc avec les doigts, entre la bouche et tube *d*. Si les joints du bouchon sont étanches, la pression maintient dans le matras et, par suite, le niveau du liquide d le tube de sûreté reste invariable. Lorsqu'il existe une fuite, voit au contraire le liquide baisser dans le tube, et d'autant pl rapidement que la déperdition de gaz par cette fuite est plus co sidérable.

Le même essai peut être pratiqué pour toutes les dispositio d'appareils comportant un tube de sûreté. Lorsque ce dern fait défaut, la recherche des fuites est un peu moins facile. procédé le plus simple consiste alors à boucher tous les orifi de l'appareil sauf un seul, à raréfier ou à comprimer l'air int rieur en aspirant ou en soufflant avec la bouche par l'ouvertu restée libre que l'on a munie d'un caoutchouc, puis à boucher dernier en y introduisant une baguette de verre. Si la fermetu est étanche, l'air reste raréfié ou comprimé, même après quelqu minutes.

Le temps consacré à disposer convenablement les appare destinés à la préparation des gaz est toujours bien employé :

gement défectueux et surtout une fuite dans les bouchons, ent faire perdre entièrement une opération, ou sans aller ie-là, peuvent déverser dans l'atmosphère une partie du uit. Lorsque celui-ci est dangereux ou incommode pour rateur, un inconvénient grave s'ajoute ainsi à la consom- on inutile des réactifs.

ailleurs les appareils bien montés peuvent être conservés et ir un certain nombre de fois pour une même préparation. t effet, on les laisse sécher après les avoir lavés et égouttés, olle sur eux une étiquette indiquant l'usage auquel ils sont rvés, on sort les bouchons des orifices auxquels ils s'adaptent, compression prolongée leur enlevant l'élasticité indispen- e à un bouchage exact, enfin, pour empêcher la poussière d'y trer, on ferme leurs ouvertures libres avec du papier.

398. Appareils a fonctionnement intermittent. — Ces areils sont très avantageux pour la préparation des gaz d'un ge courant dans les laboratoires, lorsque ces gaz peuvent être uits à froid par la réaction d'un liquide sur un solide. Ils ent, notamment pour l'hydrogène, le gaz carbonique et l'hy- gène sulfuré, l'emploi toujours compliqué des gazomètres. On tient garnis des deux réactifs qui n'entrent en contact et en tion que lorsqu'on fait effectuer au liquide un mouvement de lacement; un mouvement contraire arrête le fonctionnement laisse l'appareil prêt à fournir une nouvelle quantité de gaz que cela sera nécessaire.

ous ferons connaître les trois dispositions les plus répandues.

399. *Appareil de H. Sainte-Claire Deville.* — Deux flacons B (fig. 198), de capacité variable avec l'importance de la con- mation du gaz à préparer, mais ayant ordinairement de 3 à tres, et portant à leur partie inférieure des tubulures T et T', t réunis l'un à l'autre par un tube de caoutchouc de gros dia- re, dans les extrémités duquel on a introduit ces tubulures; fixe fortement les joints au moyen d'un petit tube de caout- uc formant lien, ou mieux d'une lanière de caoutchouc (feuille laise du commerce), de manière à les rendre parfaitement nches. A cet effet, on applique la lanière fortement distendue par ction suivant sa longueur, sur la partie du tube qui recouvre la

tubulure et, après l'avoir enroulée un certain nombre de
noue ensemble ses deux extrémités; les compressions exe
les anneaux superposés de la lanière, s'ajoutent et maintie
gros tube très énergiquement serré sur la tubulure. Le tub
être d'autant plus long que l'appareil est destiné à fourni
sous une press
forte : un tube
80 centimètres
d'habitude.

Fig. 198. — Appareil de H. Sainte-Claire Deville.

Pour simplifi
posons qu'il s'a
préparer de
gène par la réa
le zinc de l'ea
tionnée d'acid
hydrique (voy.
gène). Dans l
flacons, B par e
on place d'abo
une couche d
12 centimètres
seur, d'une substance inattaquable aux acides, telle que
de la porcelaine en gros fragments, des morceaux
de verre, puis on superpose en M du zinc coupé ou gren
quantité suffisante pour remplir le flacon aux deux t
adapte en R, au moyen d'un bouchon percé, ou mieux d'u
anneau détaché par un coup de ciseaux d'un tube de cao
de grosseur convenable, un fort robinet de verre. Les cho
ainsi disposées, on ferme le robinet R et on verse dans le
une quantité d'eau acidulée, suffisante pour le remplir a
tiers. Sous la pression du liquide, l'air se comprime en B
pêche l'acide d'arriver au contact du métal. On soulève
vase A sur des cales en bois (fig. 198), puis on ouvre la
le robinet R : l'eau acidulée s'élève aussitôt vers M, le
attaqué et de l'hydrogène se dégage. L'arrivée de l'acide
pide, la réaction se fait sur une grande surface de m
mousse produite par le dégagement gazeux s'élève jusqu
haut du flacon et expulse complètement l'air. On ferme a
robinet : l'hydrogène s'accumule dès lors en B, refoule p

leur dans le flacon A et, le zinc cessant d'être en contact avec , la réaction s'arrête.

l est bon, à l'origine, de répéter trois ou quatre fois cette ma-uvre rapide, afin d'expulser toute trace d'air du flacon B. L'ap-eil est alors en état. La réaction, interrompue par la fermeture robinet, reprendra toutes les fois qu'en ouvrant de nouveau i-ci, on viendra à laisser échapper du gaz : le volume de ce nier diminuant dans le vase B, le liquide arrivera de A et, à moment donné, réagira sur le zinc. Les mêmes phénomènes vant se répéter tant que la liqueur sera suffisamment chargée cide, on conçoit que cette disposition réalise une source de gaz jours disponible, le zinc et l'acide ne réagissant que lorsqu'on re le robinet.

a pression maximum du gaz que fournit l'appareil, corres-d à la différence que l'on peut établir entre les niveaux du ide en A et en B, c'est-à-dire à la longueur du tube TT'.

l est avantageux de faire usage d'un flacon B, portant à sa tie inférieure une seconde tubulure, semblable à la première symétriquement placée. Cette ouverture, fermée par un inet, permet de séparer le sel de zinc formé : la solution de ce étant très dense, s'accumule au fond des deux flacons sans se anger notablement à la liqueur acide qui n'a pas encore agi ; on ingue les deux liquides lorsqu'on leur communique la plus le agitation. Le chlorure de zinc étant écoulé, on ferme le ro-et inférieur, et on complète dans le flacon la quantité voulue liqueur acide.

e zinc peut être remplacé par tout autre réactif solide et l'eau dulée par un liquide quelconque attaquant à froid ce réactif ir dégager un gaz.

00. *Appareil de Kipp.* — Il se compose de deux vases qui remplissent pectivement le même rôle que les flacons de l'appareil de Deville. L'un ces vases est séparé par un étranglement, en deux parties sensible-nt sphériques, B et C (fig. 199). La sphère supérieure porte deux ouver-es en G et en L; la première est une tubulure latérale G, fermée exacte-nt par un bouchon que traverse un tube à robinet R, servant à l'écoulement gaz; la seconde L, placée à la partie supérieure, est rodée à l'émeri et aptée exactement à un tube en verre LP, qui est rodé à l'émeri extérieure-et constitue la partie inférieure du second vase. La sphère inférieure C, plus volumineuse que l'autre, est terminée vers le bas par un pied suf-nent large pour assurer la stabilité du système. Le second vase est

formé d'une sphère A, qui porte un goulot M et le tube rodé LP, do question plus haut; la longueur de ce tube est telle que son orifice in est voisin du fond du vase C. Dans la sphère B, on introduit le réac du zinc en lames par exemple, puis on adapte le vase supérieur de à fermer l'orifice L : le zinc, qui a été pris en morceaux volumineux passer dans l'espace annulaire compris entre le tube LP et l'étra et reste dans la sphère B. Si après avoir ouvert le robinet R, on ver goulot M le réactif liquide, soit de l dulée, la sphère C se remplit d'ab le liquide arrivant en N′ au contact la réaction commence et de l'hydro chappe par R, entraînant l'air de l On ferme le robinet; le gaz s'accumul dans la sphère G, se comprime et re le tube central LP, le liquide dans l ce qui met fin au contact du zinc a acidulée, et aussi à la réaction. A ch velle ouverture de R, le gaz s'éc liquide descendra du vase A par LP vera jusqu'au zinc sur lequel il réagi sement, à chaque fermeture du mêm la réaction cessera de se produire. sion maximum du gaz que peut fou pareil, est donnée par la différence niveaux N et N′.

FIG. 199. — Appareil deKipp.

On dispose souvent vers le bas d une tubulure D, que l'on tient d fermée par un bouchon, mais qui p laisser écouler de temps en temp ties les plus denses du liquide, c' celles dont l'action est épuisée; on remplace ensuite la liqueur a née. On ajoute parfois à l'appareil un tube à boules S, adapté M, et contenant une petite quantité d'eau; ce tube ferme le vase livrant passage à l'air dans les deux sens, suivant que le liquide descend en N.

On voit, sans qu'il soit nécessaire d'insister davantage, que théo les appareils de Deville et de Kipp sont identiques. Le premier peut du gaz sous une pression plus forte que le second, puisque cette pr limitée seulement par la longueur du tube de caoutchouc. En o prête bien à une production considérable, si les flacons qui le c sont de grandes dimensions. D'autre part, le second est moins enco d'un maniement plus simple, la dénivellation des deux vases se forcément maintenue.

401. *Petit appareil pour essais.* — Les dispositions dentes, qui ont d'ailleurs été variées de beaucoup de ma

aviennent surtout pour fournir des quantités de gaz impor-
tes. Or il arrive, notamment pour l'emploi de l'hydrogène sul-
é dans les essais qualitatifs, qu'il est avantageux de disposer
stamment d'un faible volume de gaz. L'appareil suivant, qui
à la fois très simple et peu encombrant, peut alors être recom-
ndé.

Un tube MN (fig. 200) de 30 centimètres de longueur et de
5 centimètres de diamètre, en verre un peu fort, est étiré à
e de ses extrémités N, où il se termine par un orifice de 5
millimètres; à l'autre extrémité, qui est bordée à la lampe, il
soigneusement fermé par un bouchon
e traverse un tube recourbé à angle droit
muni d'un robinet R. Vers l'orifice étroit
gros tube, on dispose quelques frag-
nts de verre, puis, au-dessus, le réactif
lide, du sulfure de fer en morceaux par
emple, et on achève d'en remplir le tube
squ'à quelques centimètres du bouchon.
enfonce alors ce tube verticalement, l'o-
ice N dirigé vers le bas, dans un bocal AB,
1 litre de capacité et rempli aux trois
arts de réactif liquide soit, dans l'exemple
oisi, d'acide chlorhydrique étendu de 2
3 parties d'eau; on l'assujettit au col du
con par un bouchon qui le maintient sans
mer le bocal, ce dernier restant en communication avec l'at-
osphère. On ouvre le robinet R, l'air comprimé par le liquide
ns le tube MN, s'échappe, et la liqueur acide pénètre jusqu'au
lfure de fer, qu'elle attaque en donnant de l'hydrogène sulfuré.
lui-ci chasse bientôt l'air de l'appareil. Si on ferme alors le
binet, le gaz s'accumulant dans le gros tube, repousse le liquide
ns le flacon par l'orifice inférieur N, et la production d'hydro-
ne sulfuré s'arrête. L'appareil est alors disposé pour fournir ce
z à un moment quelconque.

FIG. 200.
Appareil à fonctionnement intermittent.

B. — Recueillement et transvasement des gaz.

402. L'eau et le mercure sont les liquides dont on fait usage plus fréquemment pour recueillir et transvaser les gaz. L'eau

est préférée toutes les fois qu'elle ne dissout pas sensiblement le corps dont il s'agit, et qu'elle ne réagit pas sur lui. En cas contraire, on la remplace quelquefois par certaines solutions salines, mais d'ordinaire par le mercure, sur lequel réagissent un petit nombre de gaz seulement. Le mercure est, à cause de sa grande densité, d'un maniement beaucoup plus difficile.

403. Cuve a eau. — Pour opérer avec l'eau, on se sert de la cuve à eau ou *cuve pneumatique*. Celle-ci est d'ordinaire construite en zinc; elle consiste en un réservoir rectangulaire RR (fig. 201), d'une capacité variant entre 30 et 100 litres et rempli

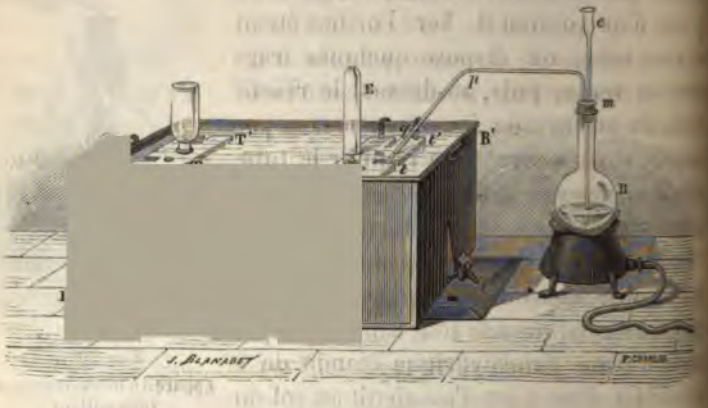


Fig. 201. — Cuve à eau

d'eau. Elle porte sur une de ses parois latérales et vers le bas un robinet qui permet de la vider pour renouveler le liquide qu'elle contient. A son intérieur, on suspend par des crochets adaptés sur les bords, une tablette *tt'* mobile et horizontale, enfoncée à 4 ou 5 centimètres au-dessous du niveau du liquide. Cette tablette est percée de quelques trous et de deux ou trois fentes de 10 à 15 millimètres de largeur, destinés à livrer passage aux tubes à dégagement. Une seconde tablette semblable *TT* est placée à demeure vers l'une des extrémités de la cuve.

Les cuves à eau de grandes dimensions sont construites en bois et revêtues d'une feuille de plomb à l'intérieur. Pour la démonstration, on préfère les cuves formées de glaces assemblées au moyen de montures métalliques; elles laissent voir facile

instruments qu'on y plonge et les opérations qu'on y exécute; rs tablettes sont formées également par des lames de glace per- ées.

404. Recueillement d'un gaz sur l'eau. — Si on plonge dans uve à eau un flacon, un col droit, une éprouvette à gaz (fig. 112, 57), ou tout autre récipient analogue, tenu verticalement avec orifice tourné vers le bas, l'air qu'il renferme se comprime à peu à mesure qu'on enfonce davantage, mais reste dans le e; si on retourne progressivement celui-ci, l'air s'échappe lle à bulle en gagnant la partie supérieure du liquide, et ce rnier prend sa place dans le récipient. Si on retourne alors vase, puis qu'on le soulève en maintenant son ouverture dirigée rs le fond de la cuve, on peut le sortir de l'eau presque en tier sans que l'air pénètre à l'intérieur. Tant que le bord de rifice reste en contact avec l'eau de la cuve, la pression atmo- hérique maintient le vase rempli d'eau; mais si, par un nou- au soulèvement, on vient à faire cesser ce contact, l'air rentre ns le vase et le liquide intérieur retombe dans la cuve.

Qu'au lieu d'effectuer ce dernier mouvement, on introduise ns la cuve, sous l'orifice du vase soulevé et rempli d'eau, l'extré- ité d'un tube de verre, et qu'on souffle doucement par l'autre trémité, les bulles d'air qui s'échappent du tube monteront ns l'intérieur du récipient, et déplaceront l'eau que celui-ci nfermait; le vase pourra ainsi être rempli d'air. Tel est préci- ment le fait que l'on utilise pour recueillir les gaz.

Soit B un appareil producteur d'un gaz quelconque (fig. 201). tube à dégagement *mpq* a été recourbé de telle manière près s'être abaissé dans la direction *pq*, il vient s'engager s une des fentes de la tablette *tt'*; plus bas que celle-ci, il est ore recourbé et son extrémité se présente sous un orifice cir- ire pratiqué sur le prolongement de la fente. L'appareil étant en fonctionnement, il s'établit à son intérieur une pression quée par l'élévation du liquide dans le tube de sûreté et, que cette pression est égale à la hauteur de la colonne liquide sépare le niveau dans la cuve à eau, de l'orifice du tube de agement, le gaz s'échappe, traverse l'eau et se répand dans mosphère. Si on dépose alors sur la tablette et au-dessus du par lequel s'opère le dégagement, un récipient E rempli d'eau

et retourné, le gaz s'élève dans ce récipient et le remplit peu peu. En déplaçant le récipient, sans sortir de l'eau son orifi puis en le remplaçant par d'autres semblablement garnis d'eau renversés, on recueille peu à peu la totalité du gaz formé.

405. En adaptant sous la tablette une sorte d'entonnoir en for de calotte sphérique percée au sommet, et en faisant coïnci son ouverture avec celle par laquelle se fait le dégagement, facilite beaucoup la disposition de l'appareil ; l'orifice du tube plus besoin, en effet, d'être fixé exa ment sous le trou de la tablette suffit qu'il soit placé sous l'ent noir, qui est plus large.

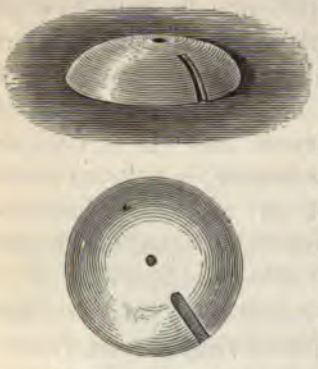


FIG. 202. — Têt à gaz.

Les avantages que l'on trouv laisser libre la position des appar sur les tablettes de la cuve à e conduit souvent à supprimer d celle-ci les fentes et les ouvertures fait alors usage du *têt à gaz* (fig. 2 Celui-ci est fabriqué le plus sou en terre cuite. Il a la forme d' calotte sphérique, portant au so met une ouverture circulaire et, le côté, une fente de 1 centimètre de largeur, s'élevant sur partie seulement de la hauteur. On dépose sur la tablette le à gaz immergé dans l'eau et, par la fente, on introduit à intérieur l'extrémité recourbée du tube à dégagement : le en s'élevant dans l'eau suit les parois du têt et s'échappe l'ouverture située au point le plus élevé. Il suffit dès lors déposer sur le têt les vases retournés et remplis d'eau, p recueillir le gaz dégagé. Toutefois, la sortie du liquide du ré pient devant s'opérer simultanément avec la rentrée du gaz, ouvertures du têt doivent présenter une largeur suffisante. Il indispensable pour rendre facile le changement des récipien que le niveau de l'eau dans la cuve s'élève de 2 ou 3 centimèt au moins, au-dessus du têt à gaz.

406. La cuve à eau, par son volume et sa surface considérabl offre toute facilité aux mouvements de l'opérateur. Elle est d'au

rt peu mobile. Lorsqu'on veut préparer un gaz dans un endroit elle ne peut être transportée, on la remplace par un récipient elconque, largement ouvert, rempli d'eau, et sur le fond plat quel on dépose un têt à gaz. Une terrine ou un cristallisoir de andes dimensions, conviennent pour cet usage. La principale commodité résultant de cette substitution porte sur le remplisge par l'eau des vases destinés à recevoir le gaz, lorsque leurs mensions ne permettent pas de les plonger complètement dans cuve à eau improvisée. On tourne la difficulté, en y versant de au jusqu'à ce qu'ils soient entièrement remplis, en les fermant ec la paume de la main sans y laisser aucune bulle d'air, en retournant, en plongeant leur orifice dans l'eau de la cuve, et retirant enfin la main qui les bouche, sans que cet orifice cesse être immergé.

407. Dans la cuve à eau les éprouvettes ou flacons successivement remplis de gaz, peuvent être déposés sur l'une des tablettes, qui ne gêne pas pour opérer sur l'autre tablette. En se servant une terrine ou d'un cristallisoir, il faut enlever chacun d'eux ssitôt après qu'il a été rempli. Pour cela, on plonge une soupe dans l'eau, on applique sur son fond tenu horizontal, l'ouverre de l'éprouvette ou du flacon et on enlève le tout : l'eau restée ns la soucoupe, empêche toute communication entre le gaz l'atmosphère. La soucoupe peut ensuite être déposée, avec le se qu'elle supporte, sur un plan horizontal.

L'eau des récipients s'ajoutant constamment à celle placée à rigine dans la terrine ou le cristallisoir, il est nécessaire d'en- er du liquide de temps en temps.

408. Cuve a mercure. — Une cuve à mercure doit satisfaire à des besoins ltiples ; elle sert, non seulement à recueillir et à transvaser les gaz, mais si à les analyser. Si on ajoute que le mercure est un liquide coûteux dont cherche à employer le plus faible volume possible, on voit que la me de la cuve à mercure ne saurait être indifférente.

On construit d'ordinaire les cuves à mercure en creusant une pierre de s à grain fin. Le récipient monolithe ainsi obtenu, présente assez d'épaisr pour supporter le poids du métal dont la densité est considérable, et e parfaitement étanche. Il est rectangulaire extérieurement (fig. 203), mais forme intérieure est moins simple. Vers le haut, le bain de mercure rnit sur une épaisseur de 4 à 5 centimètres toute la superficie de la cuve. s bas, la pierre taillée horizontalement, forme sur le pourtour une tablette

dans laquelle on a creusé quelques canaux *a*, *b* et *c*, à section carrée de 15 millimètres de côté, destinés à loger les tubes à dégagement, tandis que les vases à remplir de gaz reposeront sur la tablette. Une cavité plus profonde *mn*, creusée vers le milieu de la cuve sert au maniement des appareils, au remplissage des vases par le mercure, au transvasement des gaz, etc.; son fond est taillé en pente afin de faciliter l'extraction du métal lors des nettoyages. En *o* un trou cylindrique, vertical, de 0m,025 de diamètre, pénètre jusqu'à 5 ou 6 centimètres du fond du bloc ; il est destiné à enfoncer dans le mercure les cloches étroites et graduées, lors du mesurage des gaz en analyse. Afin de faciliter la lecture des graduations dans la même circonstance, on pratique sur le bord de la cuve, une fente *f* de 6 ou 8 centimètres de largeur, qui pénètre un peu au-dessous du niveau du liquide, et on la ferme en mastiquant dans une rainure une lame de glace; cette dernière permet à l'œil placé dans le plan du métal, de lire exactement sur le tube gradué la division située dans ce même plan.

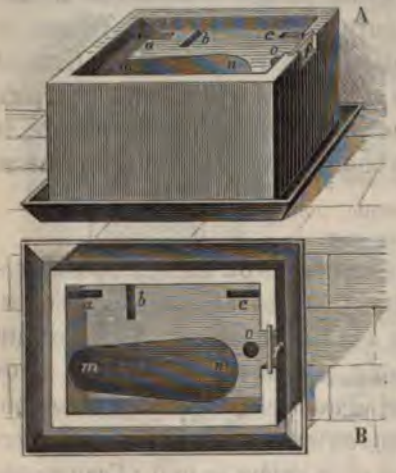


Fig. 203. — Cuve à mercure.

La cuve à mercure, en raison de son poids et de celui, plus grand encore, du métal qu'elle contient, est supportée par un pied en bois très solide et sur un sol parfaitement stable. Pour éviter les pertes de métal, on l'entoure d'ordinaire vers sa base, d'une sorte de collerette en forme de cuvette, sur laquelle on dépose, pendant les opérations, les objets qui entraînent du métal. Il est nécessaire que l'emplacement qu'on lui donne soit bien éclairé, afin de rendre facile la lecture des volumes dans les analyses. Enfin, en laissant la cuve isolée sur son pied au milieu d'un espace libre, on peut en approcher de tous côtés des tables mobiles, sur lesquelles on dispose les divers appareils qu'on doit mettre en relation avec elle.

409. Quoique, lorsqu'elle ne sert pas, la cuve à mercure soit tenue garnie d'un couvercle en bois, elle se couvre de poussière et d'oxyde. On la débarrasse le plus simplement de ces impuretés au moyen d'un tube en verre de 2 centimètres de diamètre environ, que l'on a coupé suivant la largeur de la cuve et bouché à ses deux extrémités; en appliquant ce tube contre un des petits côtés de la cuve et en le déplaçant parallèlement à lui-même vers le côté opposé, il entraîne les matières étrangères qui adhèrent à sa surface; on répète plusieurs fois la même manœuvre, en essuyant le tube, après chacune d'elles, avec du papier à filtrer.

Il arrive que des réactifs liquides sont, dans le courant des opérations,

is à la surface du mercure. On les enlève en essuyant celle-ci avec du à filtrer.

. On se sert fréquemment de petites cuves à mercure en porcelaine 04). La tablette y est divisée en deux parties par une rainure qui livre ge aux tubes à dégagement. Toutefois ces instruments de petite dimen- sont d'un usage peu commode. Leur mobilité et la faiblesse du volume ercure qu'ils contiennent, suffisent cependant à maintenir leur emploi. se sert aussi de petites cuves à mercure en fonte, de formes appropriées bjets au maniement desquels elles sont à rès exclusivement destinées (voy. *Analyse* zz).

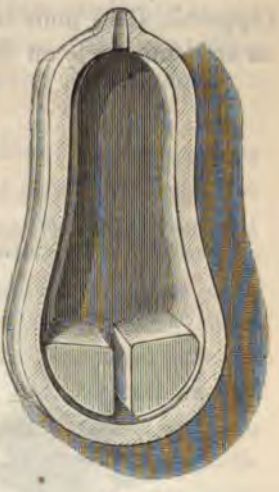


Fig. 204.
Cuve à mercure en porcelaine.

. Le recueillement des gaz sur le mercure de la même manière que sur l'eau (§ 404). t d'abord le gaz doit être sous une pres- relativement considérable puisque, pour ager, il soulève une colonne de mercure elques centimètres, équivalente à une co- d'eau 13,6 fois plus grande. Ce fait ne l'usage de tubes de sûreté fonctionnant ette pression.

remplissage des récipients avec le mercure quelques précautions : le métal ne mouil- as le verre, il est plus difficile d'enlever trace d'air de la surface de ce dernier. parvient cependant en remplissant incom- nent le vase, de façon à laisser une bulle de 2 ou 3 centimètres cubes, en fermant ce avec la paume de la main ou autrement, promenant sans secousse la bulle gazeuse sur toute la surface du verre : ntraîne et réunit toutes les petites bulles de gaz attachées à la paroi apillarité; sans cette précaution, celles-ci auraient été mélangées au ecueilli. On termine en enfonçant doucement le vase dans la cuve pour cer la bulle d'air elle-même.

pesanteur du métal rend difficilement mobiles les vases qui en sont lis; ces vases étant en verre, doivent être choisis épais pour résister à la sion, et aussi pour supporter les chocs que la main qu'ils chargent forte- t, est souvent impuissante à empêcher ou même à modérer.

412. Tubes a dégagement. — Que l'on se serve de l'eau ou du rcure, la forme des tubes à dégagement, dans leur partie mergée, n'est pas indifférente. Il est commode de recourber, une branche horizontale de 4 à 6 centimètres de longueur, xtrémité inférieure du tube qui, amenant le gaz de l'appareil oducteur, vient plonger plus ou moins verticalement dans la

cuve. La sortie du gaz ne se fait régulièrement par ce tube que si le fluide élastique arrive à l'orifice en abondance et sous une pression suffisante ; ces conditions sont nécessaires pour empêcher toute rentrée du liquide après chaque diminution de pression due au dégagement d'une portion du contenu du vase. Sur le mercure, les variations de pression étant plus considérables que sur l'eau, les sorties irrégulières occasionnent des secousses qui peuvent renverser les éprouvettes ou même détruire l'appareil. C'est pour cette raison qu'il est mauvais de recourber en un demi-cercle ou de relever fortement l'extrémité inférieure

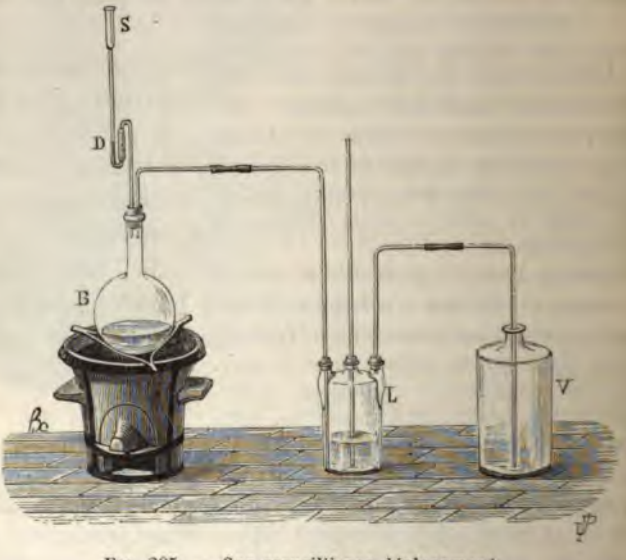


Fig. 205. — Gaz recueilli par déplacement.

du tube à dégagement ; le siphon renversé ainsi formé, occasionne une oscillation de pression considérable, chaque fois qu'il s'amorce ou se désamorce.

413. Recueillement d'un gaz par déplacement. — Pour recueillir certains gaz solubles dans l'eau et attaquant le mercure, le chlore par exemple, on peut profiter de la différence de densité qui existe entre ce gaz et l'air. Soit BL (fig. 205) un appareil producteur de chlore ; un tube coudé conduit ce gaz au fond du flacon V. Le chlore étant environ deux fois et demie plus lourd que l'air s'accumule au fond du flacon V, dans lequel son niveau s'élève

à peu; il chasse de bas en haut l'air dont il prend la place et finit par remplir complètement le flacon. Ce résultat est rendu très manifeste par la coloration particulière du chlore. L'opération ne durant que quelques instants, le chlore et l'air ne se mêlent que fort peu par diffusion, et il n'est pas nécessaire de perdre une très grande quantité de produit pour expulser la totalité de l'air.

Si le gaz à recueillir est, au contraire, plus léger que l'air, s'il s'agit de l'hydrogène, du formène, du gaz d'éclairage, etc., on peut opérer de même, mais en tenant le vase renversé : le gaz léger gagne le fond du flacon et son niveau va en s'abaissant régulièrement, l'air plus dense se trouvant refoulé au-dessous de lui.

414. Transvasement d'un gaz. — Étant donné un gaz contenu dans un vase quelconque, sur l'eau ou sur le mercure, il est facile de le faire passer dans un autre vase. Celui-ci étant préalablement rempli du liquide de la cuve et renversé, on le soulève jusqu'à ce que son orifice soit à 2 ou 3 centimètres au-dessous du niveau; on enfonce alors dans la cuve le vase à vider, tenu vertical, et on l'incline peu à peu en présentant son ouverture sous celle du vase à remplir : le gaz s'échappe bulle à bulle, monte dans le vase supérieur et se trouve remplacé dans l'autre par l'eau ou par le mercure. La rapidité de l'écoulement est réglée par celle du mouvement d'inclinaison; elle doit être faible pour éviter toute perte du gaz. Quand l'ouverture du récipient à remplir est étroite, quand il s'agit d'un flacon par exemple, cette opération ne peut être exécutée facilement; il est alors nécessaire de faire usage d'un petit entonnoir, qu'on entre verticalement dans la cuve et dont, après immersion, on introduit la douille dans le goulot du flacon; c'est dans cet entonnoir que l'on fait arriver le gaz à transvaser, qui passe par la douille et pénètre dans le récipient. Si l'entonnoir s'applique exactement sur l'orifice du goulot, le mouvement se trouve retardé ou même arrêté, le liquide intérieur ne pouvant ressortir par la douille en même temps que rentre le gaz qui prend sa place. Il faut donc ne pas enfoncer l'entonnoir jusqu'à ce que sa partie conique repose sur les bords de l'ouverture, mais le tenir à quelques millimètres de cette position; la rentrée du gaz se fait alors par la douille, tandis que sortie du liquide s'accomplit par l'espace annulaire laissé libre tre cette douille et le goulot.

415. *Pipettes à gaz.* — C'est ainsi que l'on procède le plus général Toutefois, lorsqu'il est nécessaire de ne perdre aucune bulle du gaz tra ce moyen exige quelque habitude, surtout lorsqu'on opère sous le m le toucher devant alors remplacer la vue. Dans ce dernier cas, il est rable de faire usage d'instruments spéciaux et notamment de la pipet d'Ettling, à laquelle Doyère a apporté des perfectionnements qui l' adopter par les chimistes.

La pipette de Doyère est surtout un instrument d'analyse; il en ser tion plus loin à ce point de vue (voy. *Analyse des gaz*); elle est co comme l'indique la figure 206, B. Pour transvaser un gaz contenu d éprouvette placée sur le mercure, on enfonce dans la cuve le tube appliquant les lèvres à l'orifice *b*, on aspire fortement; le mercure dans l'appareil. On s'arrête lorsque le niveau est arrivé à la partie lar branche *ml*; soulevant alors la pipette, on fait pénétrer jusqu'au son l'éprouvette à vider, la branche *sq* du tube courbé. On aspire de no l'ouverture du tube *s* étant dans le gaz, c'est celui-ci qui dans l'appareil et se rend réservoir *n*. Tout le gaz ayant de l'éprouvette, on continue à aspirer de façon à introdu le siphon *sqp* une colonne cure suffisante pour enferme dans la pipette. On enlèv celle-ci et on la transporte vase plein de mercure et qui doit recevoir le gaz; on i la branche *sq* dans ce vase flant par *b*, on chasse d'abor lonne de mercure *sqp*, puis enfin une partie du mercure en *nlm*. Un inconvénient grave de cet instrument est la fragilité du courbé *sqp*. On fait reposer la pipette sur un support en bois de forme priée. Si on ne la remplit pas de telle manière que les deux colonnes rielles entre lesquelles le gaz est enfermé, se fassent équilibre, il peut que le gaz se trouve chassé de l'instrument par un mouvement du m On empêche cet accident en plaçant en *r* (fig. 206, A) un robinet de ve robinet étant ouvert, l'appareil fonctionne comme il a été dit, mais l est fermé, les mouvements du mercure obéissant à la pesanteur, se t arrêtés. Il est évident que le volume de gaz que l'on peut transvaser à opération, correspond au volume du réservoir *n*.

FIG. 206. — Pipettes de Doyère.

Pour transvaser sur le mercure un volume de gaz un peu considér machine pneumatique à mercure est employée avec avantage. On t plus loin (§ 450) sa description et les conditions de son emploi. La tr mercure de M. Sprengel (§ 451) peut servir également au même usag

C. — Lavage et dissolution des gaz.

416. Solubilité des gaz. — Les gaz peuvent disparaître dans r contact avec les liquides, soit parce que ceux-ci exercent sur c une action chimique profonde, soit parce qu'ils les dissolvent. ns les deux cas, on dit qu'il y a *absorption* du gaz par le liquide. and le phénomène est dû à une réaction, il obéit à des lois qui ient avec la nature même de cette réaction. Quand au contraire st produit par la solubilité seulement, il suit une marche plus ulière.

La solubilité proprement dite dépend de la nature du gaz, de celle dissolvant, de la température et de la pression que supporte le lange. On nomme *coefficient d'absorption* le rapport qui existe re le volume du gaz dissous, ramené à 0° par le calcul, et celui liquide.

La solubilité d'un gaz dans un liquide, diminue avec la tempéure suivant une loi spéciale pour chaque cas considéré. Elle gmente avec la pression d'après une loi simple : pour un gaz un liquide donnés, la quantité du gaz dissous par le liquide est portionnelle à la pression (Henry de Manchester).

Plusieurs gaz mélangés étant mis en contact avec un même uide, chacun d'eux est absorbé comme s'il était seul, son vome étant évalué à la *pression partielle* du gaz dans le mélange, cette pression partielle étant, avec la pression totale, dans le me rapport que le volume partiel du gaz avec le volume total i de Dalton).

417. Lavage des gaz. — C'est sur cette dernière loi qu'est sé le lavage des gaz. Un gaz souillé d'autres gaz ou vapeurs, ut en effet être purifié par le contact intime d'un liquide, rsque celui-ci est sensiblement inerte sur lui, mais absorbe les puretés qui le souillent. Quand la solubilité simple préside le au phénomène, il résulte de ce qui précède que la purifican par lavage est poussée d'autant plus loin qu'il y a un écart s marqué entre le coefficient d'absorption du gaz et celui des des à éliminer. Toutefois, la purification est encore plus par- lorsque l'absorption des impuretés est due à une réaction. Contact aussi intime que possible du liquide et du mélange

gazeux, est, dans tous les cas, la condition à réaliser pour tuer le lavage.

Quand il s'agit de laver une quantité de gaz limitée, on tente de l'enfermer avec le liquide laveur dans un récipient et d'agiter vivement pendant un certain temps pour mettre deux fluides en contact. Ce procédé est excellent, aussi est-dans l'analyse des gaz. S'agit-il simplement de purifier de mélangé de gaz carbonique? on introduit le mélange d flacon capable de le contenir en retenant encore quelques mètres cubes d'eau, on fait passer dans le flacon des fra de potasse caustique, on bouche et on agite : la absorbe le gaz carbonique avec lequel elle fo carbonate soluble dans l'eau, et laisse l'azote

Le flacon étant plein de gaz, on peut le re sur la cuve à eau, enlever son bouchon et faire à l'intérieur par le goulot, un petit tube bouché bout, préalablement rempli de réactif liquide, fermé dans l'eau par le doigt appliqué sur son En fermant le flacon et en agitant le vase, le r répand sur la paroi et réagit.

Fig. 207. Pipette courbe.

418. On opère sur le mercure comme sur l'eau. On le gaz dans le flacon rempli d'abord de mercure et versé sur la cuve (§ 414), puis on fait arriver avec lui liquide choisi. Dans ce but, on aspire ce réactif à la ordinaire dans une *pipette courbe* (fig. 207), c'est-à- une pipette ordinaire dont l'extrémité effilée a été r puis, plongeant le bas de l'instrument dans le mercure, la pointe relevée dans l'orifice du flacon et on souffle : passe aussitôt dans le vase en déplaçant un volum mercure. On cesse de souffler avant que tout le liqui expulsé de la pipette, afin de ne pas chasser d'air dan pient. Il ne reste plus qu'à boucher le flacon et à

On arrive au même résultat en remplissant complètement de réacti tube bouché par un bout, en fermant avec le doigt son orifice, en le r dans la cuve à mercure, puis, après avoir placé exactement son extr verte sous le goulot du flacon, en l'inclinant de manière à faire p contenu dans le récipient. On ferme ensuite ce dernier et on agite.

419. Flacons laveurs. — Dans les préparations, alor doit traiter des volumes de gaz considérables, on substitue cédé précédent, des méthodes qui ont l'avantage d'être co

ans lesquelles on met le liquide en contact avec le gaz au fur et esure de la production de ce dernier. Ces méthodes sont basées l'emploi des vases laveurs.

e plus connu des appareils de ce genre est le *flacon de Woulf* . 208). Il consiste en un flacon à deux tubulures qui contient liquide de lavage jusqu'à un certain niveau N. A son goulot, on ké par un bouchon percé, un tube de sûreté droit FG. Les tu- ures portent chacune un tube coudé, adapté de la même ma- re. L'un de ces tubes AC est recourbé à angle droit ; on le met relation avec le tube à dégagement de l'appareil producteur du à laver ; il plonge jusqu'au fond du on. L'autre BD est également coudé à le droit, mais s'arrête intérieurement uelques millimètres au-dessous du bou- n ; il sert à la sortie du gaz lavé.

u commencement du dégagement ga- x, la pression augmente peu à peu dans pareil producteur ; ce fait se traduit un abaissement progressif du niveau liquide dans le tube AC ; lorsque e pression arrive à soulever une co- ne liquide de hauteur CN, le gaz s'é- ppe bulle à bulle en C et vient gagner urface. Les bulles sont d'autant plus petites et par suite le tact est d'autant plus parfait, que le *tube adducteur* AC a un nètre plus faible. Si le *tube abducteur* BD reste ouvert dans nosphère, les choses continuent ainsi, sans modification de pression ; il n'en est pas de même si ce dernier tube dirige le dans un appareil où il rencontre une certaine résistance à écoulement. Le gaz s'accumule alors dans l'atmosphère du on de Woulf, jusqu'à ce que sa pression puisse vaincre cette istance, puis l'écoulement par B s'établit ; la pression en ques- se traduit d'ailleurs par une élévation correspondante du lide dans le tube de sûreté, au-dessus du niveau N. En e, cette pression s'exerçant sur toute la surface N du liquide, az, quand il pénètre dans le flacon par AC, doit faire équi- non plus seulement à la colonne liquide CN, mais encore à pression. Pour que le dégagement s'effectue, la tension dans areil producteur doit donc être au moins égale à la somme

FIG. 208.
Flacon de Woulf

des deux pressions. Il est bien évident que la résistance en ne peut dépasser une pression mesurée par une colonne du liqu laveur de hauteur NF, le tube de sûreté laissant sortir le liqu à partir de cette pression.

Ajoutons que, par cette disposition, l'absorption est limité l'intérieur du flacon : si, en effet, la dépression tendait à deve supérieure à celle que mesure une colonne de liquide laveur hauteur NG, l'air atmosphérique rentrerait par l'orifice G.

420. Le mouvement ascensionnel des bulles de gaz au sein liquide étant toujours rapide dans un flacon laveur, le contact deux fluides n'est jamais prolongé, bien qu'il s'opère encore à surface du liquide ; aussi est-on souvent conduit à placer plusie flacons laveurs à la suite les uns des autres, de manière à mul plier les lavages (§ 424, fig. 213). La même disposition est enco nécessaire si le gaz doit être soumis à des lavages successifs da des réactifs variés. En pareille circonstance, on voit, d'après qui précède, que la pression va en augmentant du dernier flac laveur au premier et à l'appareil générateur, de telle manière qu dans celui-ci, la pression est égale à la somme des colonnes liquid que le gaz traverse dans les laveurs, augmentée de la résistance la sortie. C'est là un fait que l'on ne doit pas perdre de vue da le montage des appareils : il règle les hauteurs à donner aux tub de sûreté, soit dans les flacons laveurs, soit dans l'appareil po ducteur.

421. Les flacons laveurs de Woulf présentent l'inconvéni d'avoir trois ouvertures, dont les bouchons sont autant de caus de fuites. En outre, les tubulures des flacons sont rarement bi façonnées quand leurs dimensions sont faibles : elles sont alo irrégulières et difficiles à fermer, à moins qu'on ne les ait régul risées en les usant à l'émeri. C'est pourquoi on remplace sou vent les flacons tubulés par des cols droits (fig. 209), dans l bouchons larges desquels on pratique parallèlement trois trou cylindriques, livrant un passage exact au tube de sûreté *fg*, au tube adducteur *ac* et au tube abducteur *db*. On voit immédiate ment que l'appareil ainsi disposé, fonctionne exactement comm un flacon de Woulf. La forme du vase laveur peut, en effet, être quelconque.

Dans beaucoup de cas, on supprime le tube de sûreté, ce qui nplifie sensiblement l'appareil.

Tous les flacons laveurs doivent être essayés au point de vue s fuites, par les moyens indiqués plus haut pour les appareils oducteurs (§ 397).

22. Au moyen de tubes à effets multiples, analogues à ceux dont il a été stion plus haut (§ 396), on rend le montage des laveurs moins compliqué core. Le tube à double effet représenté ci-contre (fig. 210), fixé en M par bouchon percé, dans le goulot d'un flacon, forme un laveur sans tube de reté : le gaz arrive en ABC par le tube central, s'échappe en C dans le

Fig. 209.
Flacon laveur.

Fig. 210.
Tube à double effet.

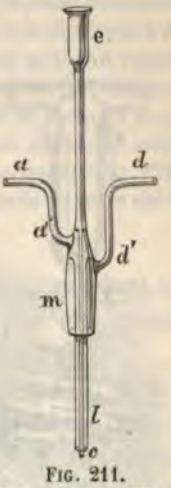


Fig. 211.
Tube à triple effet.

de du flacon, et ressort de ce dernier par S'SD. Le tube à triple effet du e genre (fig. 211) est, il est vrai, un peu plus difficile à construire; il prend à la fois un tube adducteur *aa'l* plongeant jusqu'au fond du flacon, tube abducteur *md'd*, et un tube de sûreté à entonnoir *ec*; de même le précédent, il s'adapte en *m* au goulot d'un flacon, soit par un rodage 96), soit par un bouchon percé d'un seul trou.

23. Laveurs en verre soufflé. — La nécessité qui s'impose dans la manation des gaz, de se servir d'appareils parfaitement étanches quoique comnés, devait conduire à la suppression totale des bouchons. On construit, effet, des pièces de verrerie soufflée, dont tous les joints sont faits par ture du verre et qui ne communiquent avec l'extérieur que par les s qu'elles comportent. Tels sont les différents laveurs représentés dans la re 212.

e plus simple est le *laveur de Cloez* A. Le dessin permet de comprendre fonctionnement. Il est dépourvu de tube de sûreté. On voit d'ailleurs

qu'il n'est autre que le tube à double effet (§ 422, fig. 210) soudé en N à l'o fice du flacon laveur. On conçoit immédiatement qu'il est possible de c struire des laveurs analogues avec tous les tubes à effets multiples.

Les tubes à boules imaginés par Liebig pour les besoins de l'analyse or nique, mais fréquemment modifiés depuis, constituent également des va d'une seule pièce, qui effectuent assez exactement le lavage des gaz. Dans tube de Liebig (B, fig. 212) le gaz, pour passer de la branche d'arrivée à c de sortie, doit traverser 5 boules séparées par des tubes étroits ou par étranglements; les deux boules les plus hautes ayant un volume suffis pour emmagasiner la totalité du liquide que l'on introduit dans l'appar empêchent toute expulsion du réactif par le courant gazeux. Le gaz s'y vise en bulles, au sein du liquide, à quatre reprises différentes, lors de

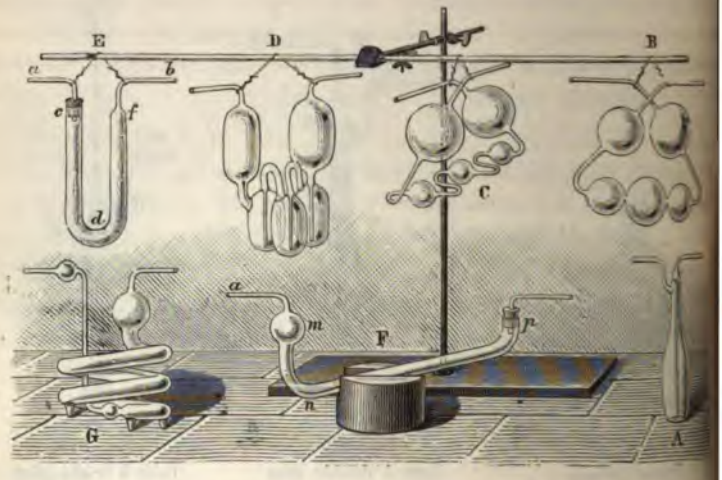


FIG. 212. — Laveurs en verre soufflé.

arrivée dans les quatre dernières boules qu'il traverse; de plus les mo ments qu'il produit renouvellent constamment le liquide sur les parois tubes et des boules. On augmente parfois cette dernière action en sépar les boules par des tubes étroits diversement repliés (C, fig. 212).

On rend le lavage plus parfait encore, mais non sans augmenter beau la résistance opposée par le liquide au passage du gaz, en faisant pénétrer tubes intermédiaires jusqu'au fond des boules où ils dirigent le gaz (D, fig. Le système ainsi constitué fonctionne comme plusieurs laveurs (A, fig. 212), que l'on aurait soudés à la suite l'un de l'autre, mais les bou volumineuses qui le commencent et le finissent, empêchent toute aspir ou expulsion du liquide.

Un tube *cdf* recourbé en forme d'U (E, fig. 212), constitue encore un si son diamètre n'est pas trop étroit et dépasse un centimètre : quan introduit du liquide dans sa courbure *d*, le gaz qui le traverse, cha

uide vers la branche de sortie et s'échappe bulle à bulle. Si le diamètre trop faible, les mouvements contraires du gaz et du liquide ne peuvent xister.

es appareils précédents opposent au passage du gaz une résistance que les ions capillaires rendent souvent supérieure de beaucoup à celle qui corres- nd à la hauteur de la colonne liquide traversée. Il est possible de maintenir réactif en contact prolongé avec le gaz, tout en rendant très faible la teur de la colonne en question; il suffit pour cela de forcer le gaz à se dé- cer non pas verticalement sous la seule action de la pesanteur, mais surtout éralement. On y parvient au moyen d'un tube large et coudé, formé d'une nche verticale *mn* (F, fig. 212) et d'une branche beaucoup plus longue *np*, blement inclinée sur l'horizon : le gaz arrivant en *a* refoule le liquide dans branche inclinée, puis s'échappe bulle à bulle; il se déplace lentement, été qu'il est dans son mouvement ascensionnel par la paroi supérieure du e sur laquelle il frotte, et va se dégager en *p*. La pression qu'il doit vaincre r pénétrer dans l'appareil, correspond à la hauteur verticale qui sépare *n* niveau du liquide, tandis que le contact s'est effectué sur un parcours beau- p plus long et égal à *np*. M. Winkler a donné à ce laveur une forme moins ombrante, en roulant sur elle-même la longue branche inclinée (G, fig. 212); a aussi rendu plus stable en soudant au système des pieds en verre qui le ntiennent dans la position voulue.

424. Dissolution des gaz. — La dissolution d'un gaz dans un uide, sous la pression ordinaire, s'effectue par les mêmes yens que le lavage.

On enferme le liquide dans des flacons de Woulf (§ 419) et on y passer le courant gazeux. Certains gaz, très solubles dans le uide, se dissolvent ainsi avec une grande facilité et ne s'échap- t du flacon que lorsque la liqueur approche de la saturation, is le plus souvent il est nécessaire de faire intervenir des lavages cessifs et de diriger le gaz dans plusieurs flacons de Woulf, posés les uns à la suite des autres et constituant l'*appareil de oulf*.

Le fonctionnement de cet appareil (fig. 213) se comprend ilement après ce qui a été dit plus haut des flacons qui le mposent. Le tube abducteur de chacun de ces flacons est ni au tube adducteur du suivant par un court tube de caout- uc.

l est bon, pour avoir une dissolution pure, d'interposer re le vase B producteur du gaz, et les vases W et V où s'opé- a la dissolution, un flacon laveur L, contenant un liquide tiné à arrêter les matières étrangères; ce liquide peut être érent de celui employé pour la dissolution ou identique avec

lui ; s'il dissout abondamment le gaz, on n'en place en L qu'une quantité limitée, afin de ne pas perdre trop de produit pour le saturer.

On ne doit pas oublier, en montant l'appareil, que les pressions exercées par chacune de ses parties, s'ajoutent en remontant vers l'origine, et que leur somme règle les hauteurs des tubes de sûreté, tant dans l'appareil lui-même, que dans le laveur L qui le précède et dans le vase B où se produit le gaz (§ 420). Il faut également tenir compte des accroissements de volume apportés au dissolvant par le fait de la dissolution, et garnir les flacons de Woulf d'une quantité de liquide telle qu'ils ne soient pas remplis lorsque la liqueur sera saturée ; c'est ainsi que le volume de

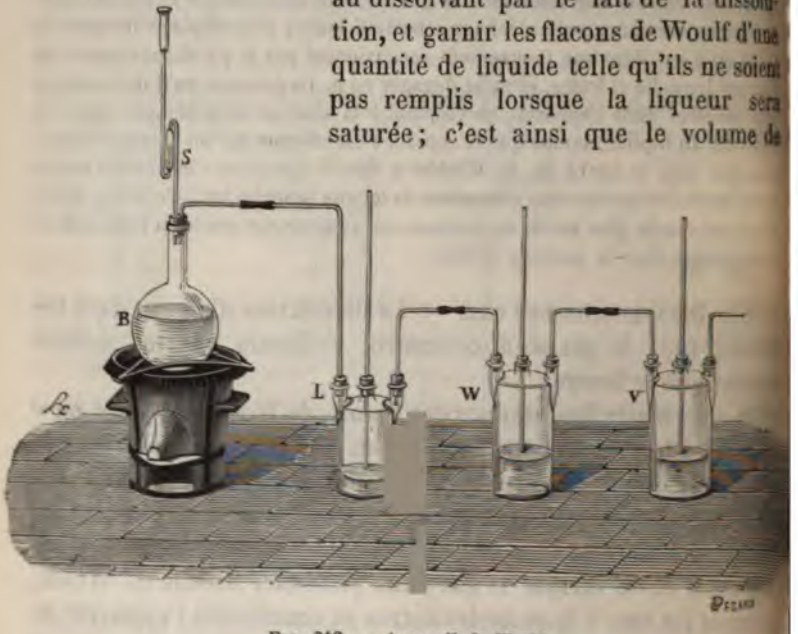


Fig. 213. — Appareil de Woulf.

l'eau qu'on sature de gaz ammoniac, augmente de moitié environ. La variation apportée à la densité du liquide par la dissolution du gaz, entraîne encore à modifier l'appareil : quand la densité de la dissolution est plus faible que celle de l'eau, les tubes adducteurs doivent plonger jusqu'au fond des flacons, sinon la couche de dissolution saturée resterait superposée à l'eau pure sans s'y mélanger, et le gaz s'échapperait ; dans le cas contraire, on se contente d'amener le gaz à la surface, les mouvements causés par les variations de densité du liquide, assurant le contact des par-

les moins denses, c'est-à-dire les moins saturées, avec le gaz trant dans la masse.

appareil de Woulf présente un avantage que l'on apprécie out lorsqu'on opère en grand : il fonctionne méthodiquement. az n'arrive en quantité importante au second flacon qu'après ration du liquide du premier ; il en est de même du troisième n qui ne commence à se charger que lorsque les précédents ent de retenir le gaz. Ce fait permet de saturer complètement ssolution du premier flacon, sans crainte de perdre le produit échappe à son action, ce produit étant retenu par le liquide flacons suivants. La saturation atteinte, il suffit d'enlever le nier flacon en avançant les autres d'un rang, et de replacer ce ne flacon à la suite, après l'avoir vidé et garni de dissolvant veau.

D. — Dessiccation des gaz.

25. Matières desséchantes. — Nous avons déjà indiqué 59) quelles sont les substances dont on se sert ordinairement r enlever à l'air la vapeur d'eau qu'il renferme. Sauf quels cas particuliers où certains gaz à dessécher réagissent sur s, ces mêmes substances sont également utilisées pour la siccation de tous les corps gazeux : le chlorure de calcium, la ux vive, l'anhydride phosphorique, la potasse fondue, l'acide urique monohydraté, sont les plus importantes. Les deux derres seules exigent quelques explications, car on les utilise s plusieurs formes.

26. L'acide sulfurique sert à l'état liquide, dans les flacons urs, mais on préfère souvent lui donner une surface d'action s considérable, en le répandant sur une matière poreuse et te, jouant par rapport à lui le rôle d'éponge, de *substratum* perficie très développée. C'est ce que l'on réalise au moyen la *ponce sulfurique*.

elle-ci se prépare avec de la ponce granulée, c'est-à-dire consée en menus fragments, que l'on a classés par catégories de sseur en les faisant passer successivement au travers de bles à trous de plus en plus petits, et dont on a éliminé la ssière. On place cette ponce granulée dans une capsule de

porcelaine, on l'arrose d'acide sulfurique concentré et on agite avec une baguette de verre, afin d'imprégner exactement toute la masse de liquide ; celui-ci est employé en léger excès, de telle manière qu'il ne s'écoule qu'en faible quantité de la matière abandonnée au repos. On chauffe sans cesser de remuer, jusqu'à ce que l'acide sulfurique se volatilise abondamment sous forme de vapeurs blanches. Ces dernières étant fort incommodes, l'opération doit se faire sous une cage à tirage artificiel (§ 257). On continue ainsi jusqu'à ce que les fragments accolés entre eux à l'origine par l'excès d'acide, commencent à se séparer et prennent une apparence de siccité. On enlève la capsule du feu et on la laisse refroidir à l'abri de l'humidité de l'air, en la recouvrant d'une cloche, par exemple. La ponce sulfurique ainsi préparée absorbe l'eau avec avidité, l'acide qu'elle renferme s'étant concentré pendant l'évaporation; de plus, abandonnée au repos, elle retient la totalité de l'acide qui ne peut dès lors s'écouler, s'accumuler dans les parties basses des appareils et causer des obstructions.

En opérant de même avec la ponce et une solution de potasse, mais en chauffant dans une capsule d'argent parce que la potasse attaque la porcelaine à haute température, on obtient la *ponce potassée* qui sert aussi quelquefois comme substance desséchante.

La *chaux potassée* (voy. ce mot), réactif usité en analyse et qui n'est d'ailleurs que de la chaux vive imprégnée d'hydrate de potasse, remplit le même but que la ponce potassée et absorbe la vapeur d'eau avec énergie.

La chaux potassée, le chlorure de calcium, la potasse fondue et même la chaux, doivent être concassés, puis classés par fragments de grosseurs peu différentes et séparés de la poudre, un mélange de fragments de grosseurs très diverses et de poussière, se laissant difficilement traverser par les gaz à dessécher. On ne doit pas perdre de vue que la chaux vive augmente beaucoup de volume en s'hydratant et peut obstruer les appareils.

427. La paraffine et le caoutchouc non vulcanisé, sont parfois employés à la manière des substances desséchantes pour retenir certaines vapeurs qu'ils fixent avec énergie ; ils permettent notamment d'enlever à un gaz les vapeurs de sulfure de carbone, de benzine, de toluène, etc. On les fait agir par les mêmes moyens que ceux adoptés pour arrêter l'eau à l'aide des su hygroscopiques.

428. Dessiccation par les liquides. — Le seul liquide fréquemment employé pour dessécher, est l'acide sulfurique concentré. Le plus souvent, on se contente de l'introduire dans un flacon laveur de Woulf (§ 419) dans lequel on dirige le gaz à dessécher. Dans son contact avec l'acide, le gaz cède l'humidité qu'il renferme. Si ce mode de dessiccation n'est pas parfait à cause de la faible durée du contact, il est du moins très commode pour opérer une dessiccation approchée, que l'on achève ensuite par un autre moyen. Le lavage à l'acide sulfurique, oppose une assez grande résistance à l'écoulement du gaz, à cause de la forte densité du liquide; cette raison empêche souvent de multiplier les lavages desséchants ou de les pratiquer dans des colonnes liquides suffisamment élevées.

Les appareils en verre soufflé (§ 423) permettent, il est vrai, d'exercer une action plus régulière de l'acide sur le gaz, mais comme ils ne contiennent qu'une petite quantité de réactif desséchant, celui-ci ne tarde pas à s'hydrater et à perdre son activité. Ils ne conviennent que pour les opérations faites sur peu de matière.

429. Dessiccation par les solides. — Étant donné un volume limité de gaz à dessécher, ce gaz est placé sur la cuve à mercure dans une éprouvette, on y fait passer un morceau de chlorure de calcium fondu, fixé au bout d'un fil de fer, et on laisse en contact pendant quelques heures; après dessiccation, on enlève le réactif solide. Le chlorure de calcium desséché, qui est très poreux et présente dans d'autres circonstances des avantages marqués, doit être délaissé dans le cas actuel, parce qu'il entraîne avec lui dans le gaz une certaine quantité d'air. Le chlorure de calcium peut être remplacé par de l'hydrate de potasse fondu, lorsque ce dernier est sans action spéciale sur le gaz à dessécher.

Quand il s'agit de produire un gaz sec, on préfère généralement faire suivre les appareils de production et de lavage, de vases contenant des matières avides d'eau qui arrêtent au passage l'humidité du gaz dégagé. La dessiccation est ainsi continue. On a vu plus haut (§ 428) que les laveurs ont l'inconvénient d'opposer une grande résistance au courant gazeux; c'est là ce qui conduit à l'emploi des réactifs solides (§ 425).

On introduit ces matières régulièrement divisées (§ 426) dans des flacons de forme allongée (A, fig. 214), et fermés par un bouchon à deux trous que traversent un tube adducteur *mnp*, pénétrant jusqu'au fond du flacon, et un tube abducteur *rst*, s'arrêtant au-dessous du bouchon. Pour que le tube long puisse être introduit sans difficulté dans la masse solide qui garnit le flacon, celui-ci doit être rempli incomplètement : on place le bouchon dans le goulot, puis, renversant le flacon, on fait glisser le tube dans le trou du bouchon jusqu'à ce qu'il ait pris la position voulue, et, serrant enfin le bouchon plus fortement, on fixe celui-ci. Le gaz amené en *p* doit, pour gagner le tube de sortie, traverser toute la hauteur du vase en se divisant dans les interstices de la matière solide, ce qui assure un contact prolongé et, par suite, une dessiccation très exacte.

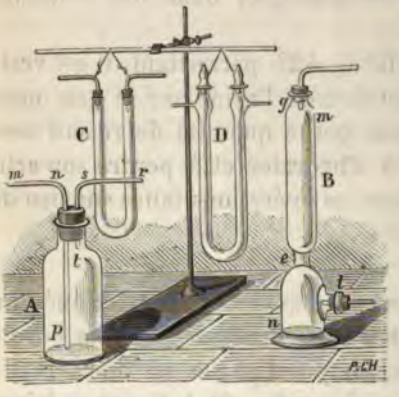


FIG. 214. — Appareils à dessécher les gaz.

430. La petite difficulté que présente l'introduction du tube long dans le dispositif précédent et surtout la forme trop large des flacons ordinaires, fait préférer à ces derniers les *colonnes à dessécher* ou *éprouvettes à dessécher*. Celles-ci (B, fig. 214) consistent en une éprouvette cylindrique à pied *mn*, portant à quelques centimètres au-dessus du pied, un étranglement *e*, et terminée à sa partie supérieure par un goulot *g* ; dans le voisinage immédiat du pied et au-dessous de l'étranglement, elle porte une tubulure latérale *t*. Au goulot *g* ainsi qu'à la tubulure *t*, on adapte par un bouchon percé, un tube destiné à l'entrée ou à la sortie du gaz, et on donne à ce tube des courbures appropriées à la disposition des appareils fournissant et recevant le gaz.

On garnit l'éprouvette de *e* en *m* avec la substance desséchante concassée, en plaçant au besoin en *e* quelques fragments plus volumineux qui empêchent les autres de traverser l'étranglement.

Lorsque la matière desséchante donne un liquide en s'hydratant, il est préférable de faire arriver le gaz humide en *t*;

de formé s'écoule alors en *n*, au-dessous de l'étranglement isse libre la surface du réactif solide ; si le gaz cheminait en contraire, ce liquide se produirait surtout en haut de l'éprou- et s'écoulerait sur la masse du réactif en l'altérant.

1. En donnant une forme allongée au vase qui contient la ère desséchante solide, la dessiccation est plus régulière et parfaite ; le gaz traverse successivement des couches de if que son humidité atteint de moins en moins et dont les ières conservent jusqu'au bout toute leur activité. On est conduit à se servir des tubes.

ı tube droit de 15 à 20 millimètres de diamètre, fermé à ue extrémité par un bouchon que traverse un tube à gaz, est ppareil qui convient dans beaucoup de cas. On le garnit de ure de calcium ou de ponce sulfurique. On peut d'ailleurs onner une longueur quelconque. Souvent on souffle à l'une s extrémités, une boule pouvant contenir une certaine quan- de réactif ; le gaz y pénètre en premier lieu et abandonne la grande partie de son humidité avant de traverser le tube lui- ıe.

32. Le défaut des tubes droits est d'allonger beaucoup les ıreils dans lesquels on les introduit. Les tubes recourbés en ıe d'U présentent les mêmes avantages au point de vue ı dessiccation, et alors même qu'on leur donne une grande ueur, ils ont cependant leurs orifices peu éloignés l'un de tre. Un tube en U peut être coupé normalement à ses deux émités (C, fig. 214) et bordé ; on lui adapte alors, au moyen de chons, deux tubes à gaz coudés à angle droit. On simplifie ıontage en soudant l'un des tubes à gaz sur le tube en U, tre orifice que l'on ferme par un bouchon, suffisant pour le ıplissage (voy. E, fig. 212, § 423). Pour éviter les bouchons cés, on soude quelquefois deux tubes à gaz horizontaux vers le t des branches du tube en U (D, fig. 214) ; il suffit alors de ıchons pleins pour fermer les deux orifices larges, restés libres. le disposition est bonne quand la matière desséchante peut ıquer les bouchons de liège ; elle permet, en effet, de fermer ube en U par des bouchons de verre rodés à l'émeri, ainsi cela est représenté sur la figure.

E. — Conservation des gaz.

433. Des flacons bouchés à l'émeri conviennent pour conserver les petites quantités, pendant fort longtemps. Après avoir rempli exacte mercure un flacon de ce genre, on y fait passer sur la cuve à mercur à conserver (§ 414); lorsqu'il est plein, on le ferme soigneusement bouchon enduit de suif, et on l'enlève ensuite de la cuve. Le bien fixé par la matière grasse, résiste d'ordinaire aux pressions d dilatation du gaz sous l'influence des variations de la température; on augmente très notablement sa stabilité en faisant couler sur le goulot, du suif fondu qui durcit en se solidifiant.

Ce procédé de conservation des gaz doit être recommandé. Il perme en provision des gaz très nombreux. Il évite de préparer ceux-ci alo n'en a besoin qu'en faible quantité. Comme il arrive néanmoins que fermetures qui paraissent étanches, ont laissé de l'air se mélange conservé, il est indispensable, avant d'employer ce dernier, d'ouvrir sur la cuve à mercure, de faire passer quelques bulles de gaz éprouvette et de contrôler ses propriétés.

434. Gazomètres a eau. — Dès que le volume du gaz à conserve peu important, il est nécessaire de faire usage d'instruments aux donne le nom de gazomètres.

Gazomètre de Regnault. — Le plus usité est le gazomètre de R Il se compose d'un réservoir cylindrique MN (fig. 215) en zinc, plombée ou mieux en cuivre, fermé de toutes parts. Il est surmon cuvette également cylindrique et de même diamètre CC′, ouverte par l supérieure et maintenue au-dessus du réservoir par quatre colonnette liques *r*, *s*, *t* et *v*. Les deux premières de ces colonnettes sont tub L'une *s* fait communiquer le haut du réservoir MN avec le fond de la dans laquelle elle se termine par un ajutage K, disposé pour adapter de caoutchouc; elle porte un robinet. L'autre *r* établit la commu entre le fond de la cuvette et le bas du réservoir, jusqu'au voisinage elle se prolonge par un tube *rr′*. Un troisième robinet *b*, terminé ajutage à caoutchouc, est fixé latéralement à la partie supérieure d voir. Ce dernier porte vers le bas une tubulure inclinée *g*, que l'o fermer extérieurement par un bouchon métallique vissé; cette t destinée à l'entrée du gaz, doit servir en même temps à la sortie du intérieur, aussi la garnit-on d'une collerette de métal *d* qui dirige l' ment de ce liquide. Ajoutons enfin qu'en *n* et en *n′*, deux petit recourbés sont fixés au réservoir; on les réunit par des caoutchou tube de verre *nn′* formant *niveau d'eau*.

Pour introduire un gaz dans cet appareil, on commence par le d'eau complètement, en versant de l'eau dans la cuvette et en ouv robinets *r* et *s* : l'eau entre par le premier, tandis que l'air

ppe par le second. En ouvrant en même temps le troisième robinet *b*, ive le remplissage. Quand de l'eau s'échappe en *b*, on ferme ce robinet ntôt après, lorsque l'air cesse de s'échapper par l'ajutage K, le remplis- st achevé. Ce fait est encore indiqué par le niveau d'eau. On ferme tous les robinets et on dévisse le bouchon métallique en *g* : aucune ure n'existant dans le haut de l'appareil, celui-ci reste plein d'eau sous euce de la pression atmosphérique. Il suffit alors d'introduire par l'aju- ncliné *g*, le tube qui amène le gaz en question et de le faire pénétrer e réservoir comme cela est indiqué dans la coupe de l'appareil : le gaz é gagne le haut du réservoir, tandis que l'eau dont il prend la place n *g*. Pour n'être pas gêné par l'eau qui s'échappe, il est bon de le gazomètre au-dessus d'une cuvette à écoulement d'eau. Le rem-

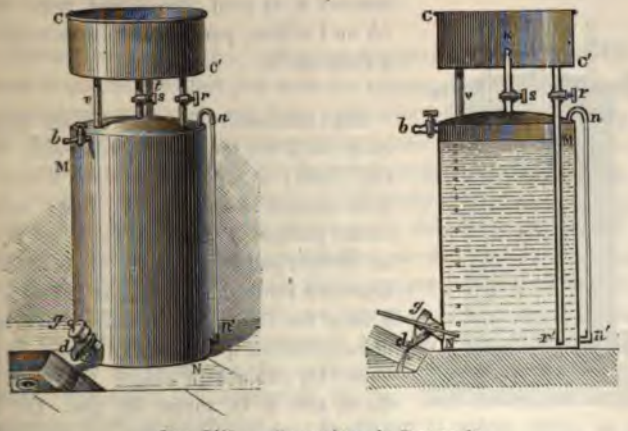


Fig. 215. — Gazomètre de Regnault.

age achevé, on replace le bouchon à vis, et le gaz peut alors être ervé.

ut-on l'utiliser sous la forme d'un courant régulier ? on adapte en *b* un de caoutchouc qui le conduira au point voulu, puis on remplit d'eau la tte CC′ et on ouvre le robinet *r* : de l'eau pénètre par *rr′* dans le réser- et comprime le gaz qui s'y trouve, jusqu'à une pression mesurée par la nne d'eau s'élevant du niveau du liquide dans le réservoir, au niveau dans uvette. Si alors on ouvre le robinet *b*, le gaz s'écoule sous la même pres- et il est aussitôt remplacé par de l'eau dont on a soin de maintenir la tte constamment garnie. A mesure que l'écoulement s'effectue, la pres- dans le réservoir va en diminuant, puisque le niveau dans la cuvette peut varier notablement, tandis qu'il s'élève de plus en plus dans le rvoir. Finalement, cette pression sera limitée à la colonne d'eau qui are le plan horizontal passant par *b*, du niveau de l'eau dans la cuvette. st pour maintenir une pression suffisante dans le voisinage de cette limite, la cuvette doit être à une certaine hauteur au-dessus du réservoir, cette

hauteur mesurant la pression maximum sous laquelle l'appareil pe employé.

Veut-on simplement remplir un flacon du gaz contenu dans le gazo on garnit la cuvette d'eau et on y plonge le flacon, plein d'eau et re On ouvre le robinet *r*, ce qui établit la pression à l'intérieur, pui avoir placé l'orifice du flacon au-dessus de l'ajutage K, on ouvre le r qui livre passage au gaz, et celui-ci monte dans le flacon. On ferm que le vase est rempli.

Le même gazomètre, si sa construction est suffisamment solide, pe nir le gaz qu'il renferme, sous une pression supérieure à celles dont question plus haut. Il suffit pour cela de relier par un caoutchouc é robinet *b* à une canalisation d'eau sous pression; cette eau, pénétra le réservoir, y comprime le gaz qui s'échappe dès qu'on vient à o robinet *s*, et peut être dirigé vers l' où on l'utilise, par un tube de caoutch à l'ajutage K.

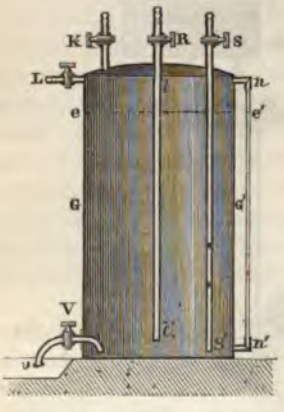


Fig. 216. — Gazomètre de H. Sainte-Claire Deville.

435. *Gazomètre de H. Sainte-Cl ville.* — Il est formé d'un réservoir (fig. 216), muni d'un niveau d'eau d'un robinet de vidange V. Deux tu ticaux plongeant jusqu'au fond, se te au dehors par des robinets : le premi destiné à l'introduction du gaz et le se à celle de l'eau; ce dernier est reli la canalisation qui alimente d'eau le toire. Un robinet L adapté au point élevé, sert à la sortie du gaz. On d'abord le gazomètre d'eau, en ouvran tanément les robinets K et S : l'eau re le second en même temps que l'air sor premier. Cela fait, après avoir fermé K et S, puis adapté en *v* un caoutchouc assez large et long de quelques décimètres, on robinet V : l'appareil reste plein d'eau. On relie l'ajutage du robinet R pareil producteur de gaz, dont le flacon laveur est muni d'un tube de et on ouvre doucement le robinet R. Le gazomètre fonctionne immédi comme aspirateur. C'est, en effet, un vase de Mariotte (§ 384), dan l'aspiration est mesurée par une colonne d'eau dont la hauteur est la verticale entre l'orifice de rentrée du gaz *t'* et l'extrémité inférieure d chouc d'écoulement adapté en *v*. Cette aspiration exige que l'opérat veille le tube de sûreté de l'appareil producteur du gaz : si elle était t sidérable, elle entraînerait des rentrées d'air par ce tube de sû la limite en relevant l'extrémité du caoutchouc adapté en *v* jusqu'à l'aspiration qui est d'ailleurs indiquée par la dénivellation dans le sûreté, soit suffisante pour faire pénétrer le gaz dans le gazomèt non l'air dans le flacon laveur. Pratiquement, elle peut être assez fai rendre le tube de caoutchouc inutile, si le robinet V s'ouvre au

ues centimètres plus bas que *t'*, ainsi que cela est représenté dans la
. Quand le dégagement est terminé, on ferme V et R.
ır extraire le gaz de l'appareil, on adapte en L le tube qui emmènera le
uis on ouvre le robinet S qui, ainsi qu'il a été dit plus haut, amène dans
servoir de l'eau sous pression : le gaz se comprime et s'échappe dès
vient à ouvrir le robinet L, sous une pression qui varie avec celle de
dans la canalisation. Cette condition exige une grande solidité du
voir qui doit résister à cette pression. Les gazomètres de ce genre
surtout avantageux pour emmagasiner par grandes quantités les gaz
emment employés, l'oxygène principalement, on les établit à demeure
un endroit convenable; il est alors préférable de les alimenter d'eau
'intermédiaire d'un réservoir à niveau constant, cette disposition les
nt à l'abri des variations considérables de pression que l'on observe
les canalisations.

6. *Gazomètres à cloche.* — Les gazomètres à cloche, très usités dans
sines à gaz, le sont fort peu dans les laboratoires. Ils consistent en une
e maintenue renversée sur l'eau et équilibrée par un système de chaînes
les sur des poulies et de contrepoids. L'eau est contenue dans un réser-
jusqu'au fond duquel pénètre la partie recourbée d'un tube en U; une
che verticale de ce tube s'ouvre à l'intérieur et vers le haut de la cloche,
is que l'autre branche sort de l'eau en dehors et se termine par un
net. S'il s'agit de remplir le gazomètre, on surcharge le contrepoids de
ière à soulever la cloche, puis, après avoir relié le robinet à l'appareil
ournit le gaz à emmagasiner, on ouvre la communication. Le gaz est
é; il pénètre dans la cloche par le tube en U. Si on ferme le robinet
n'on enlève la surcharge du contrepoids, le gaz se conserve dans le
mètre. S'il s'agit, au contraire, de l'en faire sortir, on dépose une
ge sur le fond de la cloche ou, ce qui est la même chose, on diminue
du contrepoids : le gaz comprimé sous la cloche, s'écoule par le tube
quand on ouvre le robinet.
gaz contenu dans un gazomètre à cloche, s'échappe plus ou moins len-
nt dans l'atmosphère, par diffusion à travers le liquide qui l'enferme; en
e temps et par le même moyen, l'air atmosphérique pénètre peu à peu
la cloche. Telles sont les causes d'infériorité de ces instruments.

7. GAZOMÈTRES A MERCURE, — Les gaz conservés dans les gazomètres à
sont toujours souillés par l'air que l'eau employée tient en dissolution.
outre, certains gaz ne peuvent être mis en contact avec l'eau sans se dis-
re ou réagir. Dans ce dernier cas, et aussi lorsqu'il s'agit de conserver
gaz purs, on se sert de gazomètres à mercure.
'un des plus simples est celui de M. Bunsen (fig. 217). Il fonctionne à
anière d'un gazomètre à cloche. Un vase de verre cylindrique AA' sert
uve à mercure ; la cloche CC' est en verre et est suspendue à un support
permet de l'élever ou de l'abaisser. Le gaz arrive en *m* en traversant un
net et est conduit au-dessus du niveau du mercure par un tube recourbé
q. Un second tube semblable *rslu* sert pour la sortie. En soulevant la

cloche et en ouvrant le robinet *m*, on y introduit le gaz ; celui-ci e
traire expulsé quand, *m* étant fermé, on abaisse la cloche et on
robinet *r*. Dans cet appareil, il est nécessaire de chasser tout d'abor
la cloche en abaissant celle-ci jusqu'à c
sommet touche les tubes, et en aspi
intérieur au moyen de l'un de ces derni
On peut encore construire en verre un g
fonctionnant avec le mercure d'après le
principes que le gazomètre de Regnault

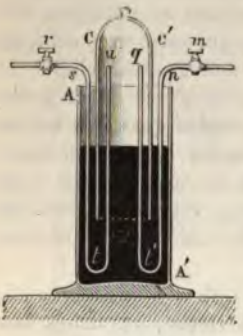


FIG. 217.
Gazomètre à mercure.

438. SACS EN CAOUTCHOUC. — On em
souvent les gaz dans des sacs imperm
étoffe doublée de caoutchouc vulcanisé.
portent un robinet servant alternativemen
trée et à la sortie du gaz. En appliquan
ment leurs parois opposées l'une sur l'a
chasse l'air qu'ils renferment ; cette o
se fait facilement si leur forme est ap
En faisant communiquer par un tube d
chouc le robinet ouvert avec l'appareil producteur de gaz, le sac
En comprimant le sac gonflé de gaz, entre deux planches articulées
l'autre par des charnières, et en chargeant de poids la planche su
tandis que l'autre repose sur le sol, le gaz s'échappe par le robinet
sous une pression proportionnée au poids de la charge.

F. — Mesurage des gaz.

439. TUBES GRADUÉS. — La détermination exacte du
d'une masse gazeuse, exige des précautions nombreuses et
application délicate, dont il sera parlé à propos de l'*analyse
titative des gaz*.

La même détermination faite d'une manière approchée,
suffisante d'ailleurs dans les opérations ordinaires et dans le
lyses grossières, nous occupera seule ici. On la pratique au
de cloches à gaz graduées (fig. 218) dans lesquelles on fait
sur l'eau ou mieux sur le mercure, le gaz à mesurer. On
tient enfoncée dans la cuve pendant quelque temps, la cloche
verticalement, afin que le gaz prenne la température du liq
puis on la soulève jusqu'à ce que les niveaux à l'intérieu
l'extérieur, soient dans un même plan horizontal, ce qui a
le gaz à la pression atmosphérique, et on lit le volume ma
par la division comprise dans le plan horizontal en questio

rs le volume gazeux sous la pression barométrique
à la température de la cuve.

ère sur l'eau, le volume mesuré est augmenté de celui
r d'eau dont le gaz se charge. D'ailleurs, dans ces con-
nesurage est toujours grossier à cause de la solubilité
s l'eau. Si on opère sur le mercure et avec un gaz sec,
de meilleurs résultats; on doit cependant établir avec
é des niveaux dans la cloche et au dehors,
variant sensiblement pour des dénivella-
vement peu considérables, à cause de la
sité du mercure. Le trou cylindrique *o*
ans la cuve à mercure devant la fenêtre
fig. 203, § 408), permet d'enfoncer verti-
éprouvette à la hauteur voulue et de lire
le volume. Les gaz étant très dilatables
eur, il est nécessaire, avant la lecture, de
oche, non pas avec la main, mais en se
ne pince en bois (fig. 131, § 195).

Fig. 218.
Cloche à gaz graduée.

s réactions entre les gaz, se produisant
dans des rapports de volumes simples,
nt à mélanger 1, 2, 3 ..... volumes d'un
volume d'un autre gaz. On se sert par-
mesurer ces volumes, de jauges plus ou
pliquées, mais lorsqu'une grande exacti-
pas nécessaire, une simple éprouvette
atteindre le même but. Il suffit de la
'un volume tel, qu'on puisse la consi-
ne unité de volume par rapport au mé-
érer, de la remplir de gaz en la tenant bien verticale,
que quelques bulles s'échappent, puis de faire passer
u dans un récipient plein d'eau ou de mercure. En
eux fois encore la même opération avec le gaz dont on
re 3 volumes par exemple, puis une fois avec l'autre
n seul volume intervient, le récipient contient ensuite
dans les proportions voulues.

MÈTRES. — Le mesurage des volumes gazeux considérables, peut
s les gazomètres, lorsque ceux-ci sont pourvus d'un niveau d'eau.
est alors purement géométrique : il suffit, en effet, de cuber la

partie du réservoir située au-dessus du niveau du liquide. Si la pr
le gazomètre diffère notablement de la pression atmosphérique, i
pensable d'en tenir compte.

442. Compteur. — Étant donné un gaz consommé ou engendré
nière suivie dans une réaction, il est parfois nécessaire de conn
ume disparu ou produit pendant des espaces de temps déterminés
sité d'un pareil mesurage se présente, il est vrai, très rareme
recherches ; aussi n'en aurions-nous pas parlé si cette opération n
sur l'emploi du compteur à gaz, généralement répandu pour dét
consommation du gaz de houille ; or il nous paraît utile d'indiquer
cipe d'un instrument qui se trouve dans la plupart des laboratoires
Le compteur à gaz a été inventé par Clegg en 1816. Les modifi

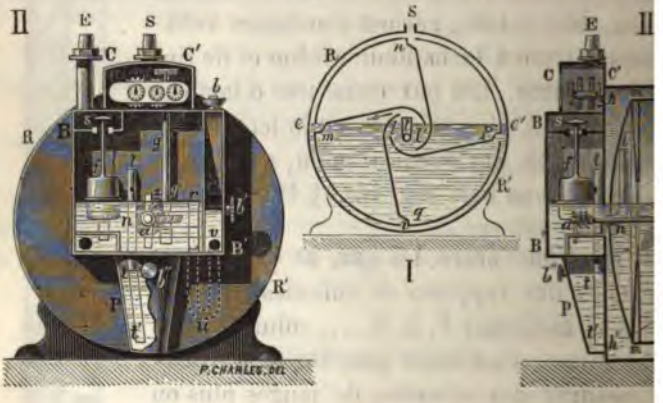


Fig. 219. — Compteur à gaz.

portées depuis cette époque à sa construction, ne portent sur rien
La figure 219, I, en fait comprendre le principe : *mnpq* est un tamb
autour de son axe horizontal ; il est divisé par des cloisons de for
lière, en quatre cellules d'égales capacités, et plonge jusqu'en *ee*
d'un réservoir clos RR'. Un tube *t*, voisin de l'axe et dont l'ori
dessus du niveau de l'eau, amène le gaz à mesurer. Ce dernier pé
la cloison *l'm* de l'une des cellules, et exerce sur elle une pouss
en haut qui communique au tambour un mouvement de rotation.
l'mi, fermée hydrauliquement, se soulève et se remplit de gaz, jusq
la cellule suivante vienne occuper sa place au-dessus du tube d'ar
garnisse de gaz à son tour, en continuant le mouvement de rotati
tanément, dès que le bord de chaque cellule émerge en *e*, le gaz s'
l'ouverture que l'eau cesse de fermer, et s'échappe du réservoir p
fice de sortie S ; il est chassé par l'eau qui prend sa place. Le gaz
à traverser le système, remplit ainsi une cellule pendant que la p
perd son contenu gazeux, de telle sorte que si on connaît le volume

pleine, le volume du gaz débité sera connu également quand on aura
niné le nombre des tours effectués par l'axe. L'adjonction au tambour
ompteur de tours résout donc le problème.
strument, tel qu'on le construit d'habitude, est représenté ci-contre
19, II et III). Le réservoir RR′ contient le tambour mesureur *mmmm*,
autour de l'axe horizontal *aa′*. Le gaz pénètre par E, passe en S dans
uverture que peut fermer une soupape et se répand dans la boîte BB′
mmunique avec le réservoir par un orifice partiqué dans la cloison *hh′*,
que l'axe *aa′* traverse librement; cette boîte, comme le réservoir, con-
le l'eau jusqu'à un certain niveau *r*. Par un tube *lnl′*, en forme d'U, le
sse de la boîte BB′ dans le tambour mobile, met celui-ci en mouve-
comme il a été dit plus haut, et sort en S. Pour compter le volume
, c'est-à-dire le nombre des révolutions du tambour, l'axe se termine
ar une vis sans fin qui, au moyen d'une roue dentée, fait mouvoir une
rticale, laquelle sort de la boîte BB′ en traversant le tube *gg′*. Ce der-
longeant dans l'eau en *g′*, ne laisse pas échapper le gaz, ce qui permet
cer dans une caisse extérieure CC′, le compteur de tours proprement
e la tige fait fonctionner.
appareil mécanique se compose, comme d'ordinaire, de roues dentées et
ons, tellement disposés, que si la première roue fait une révolution
te correspondant à un débit de 1000 litres, la roue suivante qui indique
tres cubes avance d'une division, que si cette seconde roue fait une
ion complète marquée 10 mètres cubes, la troisième qui indique les
s de mètres cubes avance d'une division, et ainsi de suite. Des aiguilles
l'axe des roues et mobiles sur des cadrans, permettent de lire le
du gaz qui a traversé le compteur.
utres parties de l'instrument ont pour but d'assurer la régularité de
ctionnement, en maintenant constant le niveau du liquide intérieur. Il
lent, en effet, que si le niveau de l'eau est plus bas que *r*, le volume
lules se trouve augmenté et le compteur indique un débit plus faible
débit réel; une surélévation du niveau entraîne une erreur en sens
re; enfin, si le liquide s'abaisse jusqu'à l'orifice de communication pra-
ans la paroi *hh′*, le gaz s'écoule sans faire mouvoir l'appareil. L'eau est
ite dans le compteur par l'ajutage *b*, que ferme d'ordinaire un bouchon
elle passe par l'ouverture ponctuée sur la figure, dans le réservoir RR′,
le garnit la boîte BB′. Quand elle a atteint le niveau voulu, elle gagne
r d'un tube formant trop-plein, s'échappe par le siphon *ruv*, qui
ue une fermeture hydraulique, et sort par l'ouverture *b′*, lorsque le
n à vis qui ferme celle-ci d'ordinaire, est enlevé. Si par accident, le
de l'eau tombait au-dessous d'une certaine limite, un flotteur *f* qui le
ns ses mouvements, fermerait la soupape S et arrêterait l'écoulement
. Enfin un tube *tt′*, soudé à la partie inférieure du tube *lnl′*, et plongé
eau d'un godet P, sert encore à laisser écouler en *b″* le trop-plein de
Pour éviter qu'en tournant le tambour en sens contraire, on fasse dé-
r l'appareil, on dispose sur l'axe *aa′* une came qui soulève un cli-
lorsque la rotation est régulière, mais arrêtée par lui dans le cas
ire.

CHAPITRE XIII

OPÉRATIONS DANS LES GAZ RARÉFIÉS OU COMPRIMÉS

1.

OPÉRATIONS DANS LES GAZ RARÉFIÉS

443. Les circonstances dans lesquelles il est utile d'opérer sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique, sont extrêmement nombreuses. Tantôt, en effet, en raréfiant l'air en un point donné d'un appareil, on se propose de produire une aspiration, de mettre en mouvement une masse gazeuse, de la forcer à entraîner des vapeurs, à traverser des liqueurs, à mouvoir des liquides et même des solides, etc., en un mot, on se propose d'exercer une action mécanique. Tantôt, on a pour but de modifier les conditions dans lesquelles les corps expérimentés se trouvent placés, et principalement de changer leurs températures d'ébullition ou d'activer leur volatilisation à basse température. Tantôt encore, il s'agit d'extraire un gaz tenu en dissolution dans un liquide. Tantôt enfin, on veut provoquer des décompositions, activer des dissociations, etc.

Depuis quelques années les appareils à raréfier l'air ont été considérablement perfectionnés; on en a construit qui fonctionnent d'après des principes très divers. Nous nous bornerons à indiquer ceux qui se prêtent le mieux aux usages variés des laboratoires de chimie.

444. Pompes a air. — Les pompes à air décrites dans tous les traités de physique sous le nom de *Machines pneumatiques*, ont été pendant bien longtemps les seuls instruments servant à raréfier l'air. Leur usage ne peut être recommandé, si ce n'est quand l'absence d'une canalisation d'eau sous pression, ne permet pas l'emploi des trompes à eau dont il sera question plus loin. Elles imposent à l'opérateur un travail mécanique violent, qui doit être prolongé pendant longtemps. De plus, elles ne fonctionnent bien que si elles

constamment, l'huile qui garnit leurs joints et leurs articulations, s'accu-
ant pendant le repos dans les parties les plus basses et ne tardant pas à
ir. Enfin leur construction métallique ne leur permet pas de supporter
dommage l'action des vapeurs corrosives des réactifs les plus répandus.
tons cependant que la pompe à air de l'appareil frigorifique de M. E.
é (§ 147, fig. 84) constitue l'une des machines pneumatiques les plus
les et les plus robustes.

fait, les opérations dans le vide sont restées pénibles tant que la
hine pneumatique en a été l'agent indispensable. Elles ont pris une
rtance véritable dès que cette machine a pu être remplacée par un
ument moins imparfait.

45. TROMPES A EAU. — Ces appa-
s se construisent d'après trois
cipes différents. Les uns, imités
trompes catalanes et aussi de la
npe à mercure de M. Sprengel,
isent l'aspiration produite par l'ac-
ration de vitesse que prend une
se d'eau dans sa chute. Telle est la
npe de M. Bunsen. Les autres en-
nent les gaz par une veine liquide
ersant l'instrument avec une vi-
e considérable. Ce sont les plus
és. Un instrument d'une troisième
èce et qui diffère très notable-
nt des précédents, est la trompe à
sations ou pompe-sirène inventée
M. Jagno.

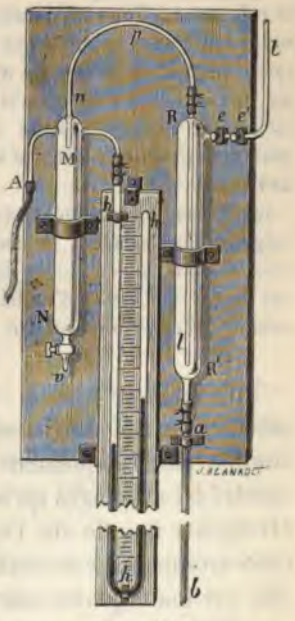


FIG. 220.
Trompe à eau de M. Bunsen.

46. *Trompe de M. Bunsen.* — Un
droit *ab* (fig. 220), en plomb, de
illimètres de diamètre et de 12 à 14 mètres de longueur, est fixé dans la
tion verticale et relié par un joint de caoutchouc à un réservoir de verre
; il est alimenté d'eau par une canalisation *t*, sur laquelle un robinet *e*
net de régler l'arrivée du liquide. En R se trouve soudé au réservoir, un
de verre *lpn*, qui pénètre en *l*, jusque vers le fond du réservoir, et est soudé
lement, par son autre extrémité *n*, à un second réservoir MN. Ce dernier
e latéralement deux tubulures : l'une A sert à relier la trompe au récipient
lequel elle fait le vide; l'autre la met en relation avec un baromètre à
on de 80 centimètres de hauteur *hhh*; celui-ci fait connaître par la diffé-
ce qui s'établit entre les niveaux du mercure dans ses deux branches, la
sion en MN et par suite dans le récipient. Vient-on à ouvrir le robinet *e*?

l'eau s'écoule par le tube *ab*, tend à prendre dans sa chute une vitesse croissante, et aspire énergiquement l'air contenu en RR′, qui s'échappe avec elle sous forme de bulles divisant la colonne liquide. Comme, par le tube *tpu*, le réservoir RR′ communique avec MN et par suite avec le récipient, le gaz qui garnit ce dernier se trouve aspiré, l'égalité de pression s'établissant dans l'ensemble du système. La raréfaction à laquelle on peut atteindre ainsi, est limitée par la tension de la vapeur qu'émet l'eau en RR′; cette tension, variable avec la température de l'eau, oscille entre 7 millimètres en hiver et 10 à 12 millimètres en été. Le réservoir MN est destiné à récolter la petite quantité d'eau qui, au moment des arrêts, pourrait rétrograder de la trompe vers le récipient; on laisse écouler cette eau de temps en temps par le robinet *v*. Tous les joints sont faits en tube de caoutchouc très épais, supportant sans s'aplatir la pression atmosphérique; il en est de même du raccordement de la trompe avec le récipient. Le réglage de l'appareil étant un peu délicat, surtout s'il s'agit d'atteindre le rendement maximum, il est bon de placer en *e′* un second robinet que l'on règle une fois pour toutes, le premier robinet *e* servant seulement à ouvrir ou fermer l'arrivée de l'eau.

Cette trompe fonctionne très bien, mais elle a une hauteur considérable et exige un emplacement spécial. D'autre part, elle s'alimente d'eau sans pression. Cette dernière raison la fait employer dans certains cas, par exemple aux étages supérieurs d'un bâtiment, ou lorsqu'il est possible de descendre le tube de plomb à une certaine profondeur dans le sol.

447. *Trompe à vide.* — Elle a été imaginée à peu près simultanément par M. Christiansen et par M. H. Lasne; ce dernier l'a étudiée méthodiquement, lui a donné une forme heureuse et a montré les avantages qu'on trouve à joindre l'action des ajutages divergents à celle de l'eau animée d'une vitesse considérable. Cette trompe est construite avec précision en métal, mais en verre elle est inattaquable par les réactifs. Un modèle très répandu actuellement est celui de M. Alvergniat (fig. 221). L'eau dont on l'alimente doit être à une pression aussi forte que possible et au moins égale à 10 ou 11 mètres; elle arrive par un ajutage en verre E, s'échappe par l'orifice circulaire *a*, qui a de 1 à 2 millimètres de diamètre, en une veine cylindrique et régulière, et vient s'engager en *b* dans un cône de verre très allongé *bc*, dont l'axe coïncide exactement avec celui de la veine. Le rapport des diamètres en *a* et en *b* est tel que la veine liquide s'introduit dans le cône *bc* sans toucher la paroi de verre, mais en laissant en *b* un espace annulaire extrêmement mince. Dans ces conditions, le liquide entraîne avec lui l'air qui environne *b*, et le pulse en D, mais l'action mécanique ainsi produite est

, un mouvement gazeux de sens contraire tendant à s'éta- qu'une différence notable de pression existe entre l'atmo- extérieure en *ab* et l'atmosphère en D. Il n'en est plus ne si l'on *amorce* l'instrument, c'est-à-dire si l'on plonge eau l'extrémité du tube en D, ou même si l'on exerce au endroit une faible résistance : le liquide mouille aussitôt i du cône *bc*, la capillarité intervient, et le mouvement nui- lu gaz rétrogradant de D vers *a* n'est plus possible. Lorsque faction en *ab* est suffisante, la forme divergente de l'ajutage

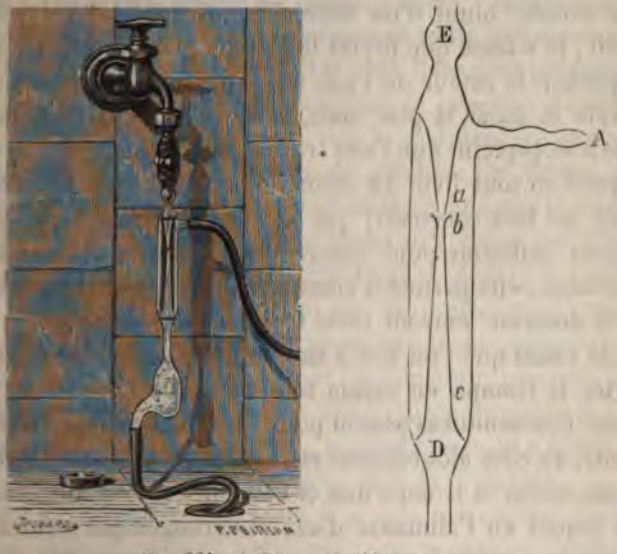


Fig. 221. — Trompe à vide.

conformément à un principe bien connu de mécanique, r une force nouvelle à celle qui provient de la vitesse d'écou- t du liquide. Si les deux ajutages *a* et *b* sont enfermés dans nveloppe, limitant l'atmosphère sur laquelle agit le mouve- d'aspiration, le vide s'opère peu à peu dans l'enceinte ; il dès lors de faire communiquer celle-ci par un ajutage A moyen d'un caoutchouc épais, avec un récipient quelconque, que le gaz renfermé dans ce dernier se trouve progressi- ent raréfié. La limite de la pression que l'on atteint ainsi est, me dans la trompe de M. Bunsen, la tension de la vapeur se par l'eau employée.

Il est fort important de maintenir toujours l'appareil amorcé, sinon le vide partiel étant fait dans le récipient, l'eau se trouve immédiatement aspirée vers celui-ci, ce qui peut faire perdre une opération, et même occasionner des accidents. On y parvient de deux manières différentes. Dans la première, on se contente de faire plonger l'orifice inférieur de la trompe, au-dessous de D, dans un vase plein d'eau (voy. fig. 222, § 448) : la fermeture hydraulique ainsi constituée suffit pour assurer le fonctionnement de l'instrument. Dans le second, représenté en élévation sur la gauche de la figure 221, on soude au même orifice D un petit réservoir ovoïde, muni d'un tube d'écoulement latéral relativement étroit; la vitesse que prend le liquide dans ce dernier suffit pour empêcher le retour de l'air. La première disposition est la plus simple et aussi la plus sûre, mais elle exige l'adjonction d'un vase à trop-plein, que l'eau traverse et qui ne peut être facilement disposé en tout lieu. La seconde est préférable lorsque l'instrument est bien construit; par un simple tube en caoutchouc, de largeur suffisante pour assurer le départ de l'eau sans trop de résistance, elle permet d'emmener à l'égout le liquide sortant.

On enferme souvent cette trompe dans des montures de bois ou de métal que l'on fixe à un mur; on se propose ainsi de supporter la trompe en même temps que de la protéger contre les chocs. Ces montures gênent pour surveiller la marche des instruments, qu'elles alourdissent et rendent peu transportables. Il vaut mieux laisser la trompe nue et l'attacher directement au robinet par lequel on l'alimente d'eau. L'arrangement qui nous semble devoir être préféré est représenté dans la figure 221. Il consiste à terminer les robinets d'arrivée de l'eau par un raccord à vis, du raccord à trois pièces, et à fixer la trompe sur l'amorce pour tube de caoutchouc qui constitue l'une des pièces du raccord; on fait d'abord le joint avec un tube de caoutchouc épais dans lequel s'engagent le raccord et l'ajutage E de la trompe, on enroule sur le quelques tours de ruban de fil qui empêche le caoutchouc de se distendre par la pression, puis on serre énergiquement le tout avec une lanière de caoutchouc (feuille anglaise) fortement distendue. Un tube de caoutchouc doublé de toile, solidement fixé sur le raccord et sur la trompe par un lien de fil métallique, convient mieux encore. On donne une grande solidité à ces ligatures en façonnant l'ajutage E qui amène l'eau, de la

ière qu'il présente à sa surface plusieurs gorges empêchant
erre de glisser dans le joint.

ne trompe de ce genre, bien disposée et alimentée d'eau à une
sion suffisante, produit rapidement un vide très avancé, mais
n'entraîne qu'un volume gazeux limité. En augmentant ses
ensions, on n'augmente pas proportionnellement son rende-
t. Aussi préfère-t-on accoupler deux petites trompes, en
ant communiquer leurs ajutages avec deux branches d'un
en T, dont la troisième branche est reliée au récipient à
r de gaz.

n point important est de ne jamais arrêter l'écoulement de
u dans la trompe avant d'avoir supprimé toute communication
le récipient dans lequel on a fait le vide. Sans cette précaution,
que l'instrument cesse de fonctionner, la pression atmosphé-
ue refoule l'eau qu'il contient vers le récipient, ce qui occa-
ne des accidents et des pertes de produit. On ferme donc
ablement un robinet interposé entre le récipient et la trompe,
, afin d'éviter le retour de l'eau jusqu'au robinet, on détache
elui-ci le tuyau de caoutchouc épais qui le réunit à la trompe.

uand il s'agit de pousser un peu loin la raréfaction, l'eau doit
étrer dans la trompe sous une pression qui ne subisse pas de
fortes variations. Si, en effet, par l'action d'une pression éner-
ue, on a atteint une raréfaction très avancée, lorsque la pres-
et par suite la vitesse de l'eau, viennent ensuite à diminuer,
rrive que l'eau se trouve repoussée dans le récipient.

es eaux bicarbonatées perdant leur gaz carbonique dans les
npes qu'elles alimentent, un dépôt calcaire obstrue l'orifice *b*,
ès un fonctionnement prolongé; on l'enlève en introduisant
la tubulure A, un peu d'acide chlorhydrique dilué qu'on
se séjourner pendant quelques minutes dans l'appareil.

48. *Trompe à grand débit.* — Pour aspirer de grands volumes gazeux,
s en produisant une dépression relativement faible, il est nécessaire de
lifier la trompe précédente dont le débit, à l'air libre, ne dépasse guère
lques dizaines de litres par heure. On construit très facilement une trompe
rant un volume de gaz beaucoup plus considérable (fig. 222), en fixant à
rémité A d'un tube AB bien dressé, de 15 millimètres de diamètre et de
tre de longueur, un ajutage fournissant sous une forte pression, une veine
cylindrique, de 3 à 4 millimètres de diamètre. Une tubulure T fixée dans
isinage de l'ajutage, sert à faire pénétrer dans l'appareil l'air aspiré;
-ci est amené du récipient par un tube de caoutchouc épais MT. Dans ces

conditions, si la trompe est bien construite, le jet liquide s'échappe exactement suivant l'axe du tube, sans atteindre les parois de ce dernier. Pour l'amorcer et la maintenir amorcée, on la dispose au-dessus d'une petite cuvette à trop-plein V, dans le liquide de laquelle son extrémité B plonge de quelques centimètres. Elle est fixée au robinet d'eau de la même manière que la trompe à vide (§ 447). Construite suivant les proportions indiquées et alimentée d'eau sous une pression de 11 à 12 mètres, la trompe en question aspire au delà de 1 mètre cube par heure, avec une dépression de quelques centimètres de mercure.

Elle consomme une assez forte quantité d'eau. On peut diminuer cette quantité dans les appareils métalliques, en donnant à la veine liquide une forme qui augmente sa surface et par suite son contact avec l'air à entraîner. Un ajutage percé d'un trou en forme de croix, ou de trous petits, mais nombreux, ou encore d'une ouverture circulaire au centre de laquelle l'air accède aussi bien qu'à la surface extérieure, sont des solutions diverses de ce problème.

FIG. 222. — Trompe à grand débit.

449. *Pompe-sirène.* — L'instrument fort ingénieux de M. Jagno étant peu employé en France, nous nous bornerons à indiquer son principe. La force utilisée est toujours engendrée par l'eau en mouvement. On sait que, lorsqu'une masse d'eau s'écoule dans une canalisation, si on arrête brusquement son déplacement, sous l'influence de la vitesse acquise, elle exerce, pendant un temps court, une pression énergique sur une des faces de l'arrêt, tandis que le vide se fait sur la face opposée. Ce double phénomène s'accuse nettement quand on ferme brusquement un robinet sur une canalisation où l'eau circule avec rapidité, par un bruit particulier connu sous le nom de *coup de bélier*. La pression qu'il engendre a été utilisée par Montgolfier dans le bélier hydraulique; c'est sur la seconde action qu'est fondée la pompe-sirène.

Dans cet instrument, les interruptions sont obtenues au moyen d'un tube de caoutchouc de 8 millimètres de diamètre intérieur et de 1mm,5 d'épaisseur. Si on dirige un courant d'eau modéré à travers un pareil tube, coudé en un de ses points et prolongé ensuite verticalement, son orifice de sortie étant placé en bas, sous l'influence de l'accélération de vitesse due à la chute de l'eau dans le tube vertical, une aspiration aplatit le tube sur lui-même à l'endroit coudé et détermine ainsi un arrêt de l'écoulement; l'eau arrivant constamment du robinet, rétablit aussitôt la pression dans le caoutchouc, l'ouvre en le gonflant de nouveau et les choses se passent de même une seconde fois, puis indéfiniment. A chacune des *pulsations* du tube de caoutchouc, le vide se fait instantanément au-dessous du coude. Si, à cet endroit, on branche — le tube d'écoulement, une tubulure terminée par une soupape s'ouvrant ubulure dans le tube, mais non inversement, l'air d'un récipient mis en

on avec la tubulure, se trouve aspiré chaque fois que le vide se ous l'interrupteur. On atteint ainsi la même limite de dépression les trompes à eau, soit sensiblement la tension la vapeur de l'eau.

La pompe-sirène fonctionne avec un bruit désagréable ; on diminue beaucoup celui-ci en produisant les pulsations par une lame de caoutchouc, à peine tendue au-dessus d'un orifice bien dressé qui termine vers le haut le tube de chute ; cette membrane se déprime lors de l'aspiration, et bouche alors l'orifice pendant un instant.

450. Pompe a mercure. — Cet instrument est une sorte de machine

223. — Pompe à mercure.

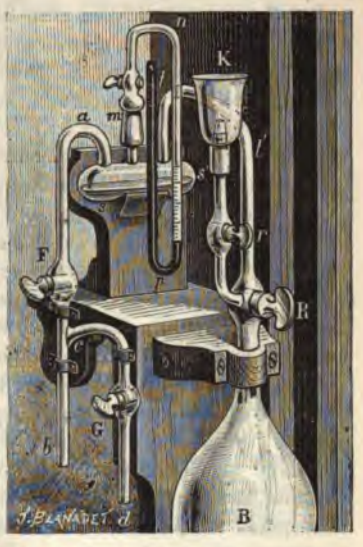


Fig. 224. — Pompe à mercure (détail).

tique. Il se compose de deux réservoirs de verre A et B (fig. 223 et 224), ar leur partie inférieure au moyen d'un tube de caoutchouc épais et CC'. L'un d'eux B se termine inférieurement par un tube de verre TT', ntimètres de longueur, à l'extrémité duquel s'adapte le tube de caout- Le second réservoir A est porté par une tablette en bois, mobile dans ière verticale NP ; un volant à manivelle MV permet, par l'intermédiaire ansmission de mouvement LL', de monter ou descendre ce réservoir upport ; ceux-ci sont d'ailleurs équilibrés par un contre poids logé

dans l'intérieur des montants de bois sur lesquels on a fixé l'appareil. Le réservoir B se termine en haut par un robinet R. Ce robinet étant ouvert, et A étant placé plus haut que B, on verse en A du mercure jusqu'à ce que B étant rempli, le métal s'élève en R un peu au-dessus du robinet. On ferme alors ce dernier, et on continue à verser du mercure jusqu'à ce qu'il garnisse le fond de A. Ceci fait, si on descend le vase A jusqu'en bas de la glissière, soit en P, le tube TT′ ayant une hauteur supérieure à 76 centimètres, le mercure passe de B dans A par le tube de caoutchouc et le vide barométrique se fait en B. Si on ouvrait alors le robinet R, l'air contenu dans les canalisations qui communiquent avec celui-ci, se précipiterait en B. Le robinet R est en effet à 3 voies; en outre du réservoir B, il communique d'abord avec un tube RK fermé par un robinet *r*, puis, par un tube *tt′*, avec un réservoir *ss′* et un tube *ab* que l'on peut relier à un récipient quelconque au moyen d'un tube de caoutchouc épais, fixé en *b*. Le vide existant en B, si on fait communiquer par R le réservoir B avec le récipient, l'air de celui-ci passe dans B jusqu'à ce que l'équilibre de pression soit établi, ce qui d'ailleurs entraîne un abaissement du mercure en TT′. On tourne R de manière à fermer *tt′* et à mettre B en communication avec RK, puis on soulève le vase A au-dessus de B : le mercure passe de nouveau dans ce dernier en chassant dans l'atmosphère par R*r*K l'air contenu en B. Tournant de nouveau le robinet R, on ferme R*r*K et on rétablit la communication avec le récipient ; on abaisse alors le ase A : le mercure descend en B et le gaz du récipient passe de nouveau dans la pompe, d'où, après une manœuvre convenable de R, un autre mouvement ascensionnel de A l'expulse de nouveau. Et ainsi de suite. A chaque descente de A, on extrait du récipient une fraction de son contenu, fraction dont la valeur dépend du rapport entre les volumes de B et du récipient.

En principe, toutes les parties de l'appareil situées au-dessus de R, au delà de *r* et de *t′* ne sont pas indispensables. Elles sont du moins très commodes dans beaucoup de cas. S'agit-il de recueillir le gaz extrait du récipient par la machine ? la petite cuve K par laquelle se termine le tube d'expulsion *r*K, est garnie de mercure ; elle reçoit une cloche renversée et préalablement remplie de mercure, dans laquelle le gaz expulsé est ensuite recueilli. Quant au récipient *ss′*, on le garnit partiellement d'acide sulfurique concentré qui arrête l'humidité que les gaz aspirés pourraient introduire dans l'appareil : cette humidité, lorsqu'elle pénètre en B, nuit en effet au fonctionnement de l'instrument quand des pressions très faibles doivent être atteintes. Le même récipient porte, par une fermeture rodée à l'émeri, un petit baromètre tronqué *mnp* (§ 455) qui indique la pression en *ss′* et par conséquent dans le récipient à vider de gaz.

La pompe à mercure permet d'atteindre une raréfaction avancée, en recueillant avec exactitude le gaz aspiré. Elle fournit aussi un moyen très avantageux de transvaser des gaz (§ 415) : il suffit, d'une part, d'enlever la petite cuve K puis, de faire communiquer par un tube de caoutchouc, le tube de verre qui la porte, avec le vase destiné à recevoir le gaz transvasé, et d'autre part d'adapter en *b* un tube de caoutchouc épais qui amène le gaz du vase à vider on opère ensuite comme il a été dit plus haut. Si le récipient à vider est une cloche ou un flacon renversés sur le mercure, on termine le tube aspirateur

un tube de verre recourbé dont la branche ouverte pénètre jusqu'à la supérieure de la cloche ou du flacon.

- Trompe a mercure. — Cet appareil, imaginé par M. Sprengel, a été uit dans les laboratoires avant les trompes à eau dont il a provoqué la uction. De tous les instruments connus, c'est celui qui permet d'approe plus du vide absolu. Comme la pompe à mercure, il est construit de re à recueillir le gaz aspiré. Sa disposition ne diffère pas en principe de de la trompe à eau de M. Bunsen (§ 446), mais la grande densité du re permet de réduire considérablement la longueur du tube de chute. rateur doit remonter périodiquement dans le réservoir alimentant la e, le mercure qui a traversé cette dernière.

- Gazomètres aspirateurs. — Les gazomètres peuvent servir d'aspirs : il suffit de laisser écouler par un robinet placé vers leur fond, l'eau renferment, pour que l'air ou tout autre gaz se trouve aspiré par un d robinet ouvert à leur partie supérieure. De la même manière, un muni dans le bas d'une tubulure (fig. 97, p. 115) portant, ainsi que le t, un robinet, devient un aspirateur quand on laisse écouler l'eau dont rempli. De même encore, deux flacons ou réservoirs réunis inférieurt par un tube de caoutchouc, forment un aspirateur quand l'un d'eux, avoir été rempli d'eau et placé à un niveau plus élevé que le second, le dans celui-ci; le mouvement effectué, il suffit d'intervertir la position eux vases, pour que la même masse d'eau s'écoulant de nouveau, prode nouveau une aspiration. Avec toutes les dispositions de ce genre, pression produite au goulot du vase le plus élevé, est mesurée par la ur de la colonne liquide qui détermine l'écoulement.

3. Production du vide par réaction. — Étant donné un récipient dans l il s'agit de faire le vide, on dirige un courant de gaz carbonique jusexpulsion totale de l'air qu'il contient, puis, après avoir fermé ses oriau moyen d'un entonnoir à robinet, on y fait pénétrer une solution tasse caustique. Cette dernière absorbe le gaz carbonique et le vide oduit dans l'appareil clos. Le gaz carbonique et la potasse peuvent au n être remplacés par un gaz et un réactif quelconques, mais susceptide former une combinaison dont la tension de vapeur soit sensiblement

4. Production du vide par les vapeurs. — D'une manière analogue, eut faire le vide en se servant d'un changement d'état physique. Soit un reil non refroidi et dans lequel on dirige un courant rapide de vapeur ; si, après que tout l'air a été déplacé par la vapeur, on ferme à la fois rtie de cette vapeur et son entrée, et si on refroidit le système, la vapeur ondense et la pression intérieure devient égale à la tension de la vapeur à la température actuelle. Par un refroidissement suffisant, cette pres- devient donc très faible. La vapeur d'eau peut être remplacée par toute vapeur facilement condensable, et de plus cette vapeur, quelle qu'elle

soit, peut être produite dans l'appareil lui-même au lieu d'être a
dehors. Ajoutons enfin que la vapeur en question, si elle n'est pas
liquéfiable à la température ambiante, peut être absorbée par
comme on l'a dit plus haut pour les gaz (§ 453).

455. MANOMÈTRES. — Il est toujours nécessaire de suivre l'action
reils aspirateurs, au moyen de manomètres. Les pressions qu'il s'a
surer étant inférieures à celle de l'atmosphère, les manomètres qu'
d'employer sont très analogues aux baromètres, aussi les appelle-t
mètres barométriques.

Le plus simple de ces instruments (A, fig. 225) consiste en u
verre de 85 centimètres de longueur et de 8 à 10 millimètres de
maintenu vertical et
son orifice inférieur
petite cuvette pleine d
il est mis en commun
le haut avec l'enc
laquelle il mesure l
La relation est établi
moyen d'un tube de
épais. Quand la pre
nue dans l'enceinte,
de l'atmosphère agis
mercure de la cuvet
celui-ci dans le tube
que la colonne soul
blisse l'équilibre. La
la colonne mercurie
sus du niveau dans
mesure donc la dim
pression réalisée; p

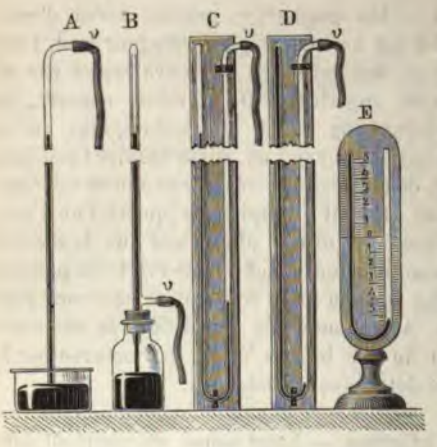


FIG. 225. — Manomètres.

différence entre cette hauteur et celle d'un baromètre ordinai
simultanément, donne la pression dans l'enceinte. En fixant le tu
planchette marquée de divisions métriques, on lit facilement les h
question.

Le manomètre peut être fixé sur le conduit qui va de la trompe au
il suffit pour cela de placer entre deux sections du tube de caoutc
qui établit la communication, un tube à trois branches et, par un
tube de caoutchouc épais, de relier en *v* au manomètre, la branche r

La forme du manomètre précédent le rend peu mobile et peu
suivant (B, fig. 225) se déplace plus facilement. Le tube barométri
aux deux bouts, est recouvert d'un autre un peu plus large, fermé p
formant cloche au-dessus du premier, et soudé sur celui-ci dans le
de son orifice inférieur. Le second tube porte à une hauteur de 10
timètres, un ajutage latéral *v* qui communiquera avec l'enceinte.
système plonge dans du mercure garnissant un flacon large; enfi
double est maintenu dans le bouchon de ce dernier, qui reste d'ailleur

nication avec l'atmosphère. Le gaz se raréfiant dans le récipient, le mercure ve dans le tube central.

n simple tube de $1^m,70$ de longueur (C, fig. 225), ouvert aux deux bouts, urbé en deux branches égales et parallèles, contenant du mercure jusqu'à noitié de sa hauteur, peut servir de manomètre. Si l'on fait communiquer e des branches v avec l'enceinte dans laquelle on fait le vide, le mercure ève dans cette branche, tandis qu'il s'abaisse dans l'autre, refoulé qu'il est l'atmosphère. La hauteur qui correspond à celle mesurée dans les précés instruments, est ici la distance verticale entre les deux niveaux. Ce nomètre exige une double lecture.

n peut même copier la forme ordinaire des baromètres (D, fig. 225) prenant un tube en U de 85 centimètres de hauteur, fermé à l'extrémité l'une de ses branches qui est exactement remplie de mercure, et communint par l'autre branche avec l'enceinte. La différence entre les niveaux s les deux branches, donne directement la pression du gaz à l'intérieur de ceinte, sans qu'il soit nécessaire, comme avec les instruments précédents, recourir à la lecture d'un baromètre ordinaire et à un calcul.

Lorsqu'on opère sous de très faibles pressions ou, pour employer une exssion inexacte mais consacrée, dans le vide, il n'est utile de connaître la ssion que dans le voisinage de la limite à atteindre. On trouve alors beauip plus commode de remplacer le long baromètre dont il vient d'être ques- par un petit *baromètre tronqué*, construit de la même manière, mais s court. Il ne commence à fonctionner, autrement dit le mercure ne quitte sommet du tube fermé, qu'à partir du moment où la pression cesse de re équilibre à la colonne mercurielle qu'il renferme; on voit dès lors les ux niveaux se rapprocher.

Les baromètres tronqués, fixés sur des pieds en bois portant en même ps une tablette divisée (E, fig. 225), sont assez peu volumineux pour qu'on isse les introduire directement dans les appareils où on fait le vide, sous les ches par exemple (§ 265 à § 268); on supprime ainsi tout raccordement. Les baromètres métalliques conviennent également. On doit toujours crain- e cependant leur destruction rapide sous l'action de certains réactifs zeux.

456. Régulateurs du vide. — Quand on opère dans le vide, diverses causes lles que les rentrées d'air par les fuites, les productions gazeuses à l'intéeur de l'appareil, les variations dans le fonctionnement de la trompe, etc., pêchent de maintenir la pression constante.

Aux changements dus à la pression de l'eau motrice, il n'est pas possible remédier. Toutefois, en accouplant plusieurs trompes (§ 447), on parvient rdinaire à constituer un système plus puissant qu'il n'est nécessaire pour intenir la dépression voulue; si dès lors on limite cette dépression en sant rentrer l'air dès qu'un maximum est dépassé, on réalise la régulariion désirée. Il suffit pour cela d'interposer sur la canalisation qui relie la mpe au récipient, un tube à trois branches au moyen duquel on établit la mmunication avec un appareil tel que le suivant.

Une éprouvette à pied, étroite et très haute, qu'on remplace au besoin par

un long tube bouché d'un bout et fixé sur une planche verticale, est remplie de mercure sur une hauteur de 80 centimètres. Elle est exactement fermée à son orifice supérieur par un bouchon à deux trous : le premier trou porte un tube court que l'on relie à la canalisation ; dans le second trou passe un tube étroit, plus haut que l'éprouvette, effilé vers le bas, ouvert en haut dans l'atmosphère. Ce tube plongeant d'une certaine hauteur dans le mercure, 50 centimètres par exemple, si on fait fonctionner la trompe, le vide se produit dans le haut de l'éprouvette en même temps que dans les appareils, le niveau s'abaisse dans le tube immergé, et dès que la dépression a atteint 50 centimètres, l'air rentrant par le tube effilé empêche la raréfaction du gaz de progresser. La pression maintenue ainsi dans les appareils est donc égale à la différence entre 50 centimètres de mercure et la hauteur actuelle du baromètre. En traçant sur le tube plongeur, au moyen de l'acide fluorhydrique (§ 176), des divisions métriques, il est très facile de disposer le régulateur pour telle pression que l'on désire.

Lorsqu'il s'agit de limiter une aspiration faible, on se sert du même appareil, dans lequel on remplace le mercure par l'eau. Le régulateur à eau est très commode pour faire servir une trompe ordinaire à mettre un gaz en mouvement ou à diminuer faiblement la pression dans une enceinte, dans un appareil à analyses organiques, par exemple.

2.

OPÉRATIONS DANS LES GAZ COMPRIMÉS

457. Les raisons qui obligent à opérer sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère, sont de deux sortes. Tantôt il s'agit de provoquer des réactions qui ne sauraient être réalisées dans les conditions ordinaires de pression ou à des températures que les réactifs employés ne peuvent acquérir sous la pression normale; tantôt le but à atteindre est, non pas une réaction, mais le changement d'état du gaz comprimé, c'est-à-dire sa liquéfaction ou même sa solidification.

A. — Compression des gaz ou vapeurs.

458. Tubes scellés. — Parmi les opérations faites sous des pressions plus grandes que celle de l'atmosphère, les unes sont pratiquées dans des vases résistants que l'on a clos à basse température, alors que leur contenu est à la pression ordinaire, et que l'on chauffe ensuite; la compression est alors obtenue, soit un dégagement gazeux dû à une réaction, soit par une au

n de tension des vapeurs émises. Pour les autres, la com-
sion est produite mécaniquement, en refoulant un gaz dans
space inextensible. Dans le premier cas, on fait surtout usage
ıses clos en verre, et principalement de tubes de verre, fermés
fusion à la lampe d'émailleur, dits *tubes scellés à la lampe*.
près avoir été employés, d'abord par Cagniard de Latour
822, puis par Faraday pour la liquéfaction de certains gaz, les
s scellés ne sont devenus d'un usage général qu'après les
ications nombreuses qu'en a faites M. Berthelot ; ils constituent
mode d'expérimentation très précieux. Les vases de verre
naires sont, en effet, trop minces pour résister à une pression
rieure un peu élevée ; en outre, leurs formes irrégulières en-
nent une inégale répartition de l'action mécanique exercée sur
paroi par le gaz comprimé, et par suite facilitent leur rupture ;
n les bouchons qui les ferment, se trouvent soulevés. Les tubes
ndriques sont au contraire réguliers et supportent également
toute leur surface, la pression des gaz qu'ils renferment ; de
, comme la résistance qu'ils présentent est en raison inverse
arré de leur rayon, il est toujours possible de les prendre suffi-
ment épais et étroits, pour qu'ils supportent des pressions extrê-
nent considérables. Quand on les a scellés à la lampe, leur fer-
ure est hermétique. Ajoutons que, lorsqu'ils se brisent sous
ort de pressions assez fortes pour qu'ils ne puissent résister,
se divisent en éclats très petits, à la manière des larmes bata-
ues, et l'opérateur doit se garantir des actions exercés par les
qui se détendent, bien plus encore que de l'action mécanique
leurs débris.

Les tubes scellés s'emploient dans de très nombreuses circon-
nces : quand il s'agit de chauffer des composés à des tempéra-
es supérieures à leurs points d'ébullition, de recueillir des gaz
més dans une réaction lente, de faire réagir des gaz ou des va-
rs sous des pressions considérables, etc. On les fait au moyen
tubes en verre, dont le diamètre intérieur dépasse rarement
u 16 millimètres et dont l'épaisseur est d'autant considérable
ls doivent résister à une plus forte pression intérieure. Les
es riches en chaux, présentent plus de résistance à la rupture
, 8 par millimètre carré) que les verres très siliceux ou très so-
es (0^{kg},6 par millimètre carré et même moins) ; quant au cris-
l est peu résistant et ne doit pas être employé. On leur donne

une longueur dépassant rarement 40 centimètres. Pour les disposer, en se servant de la lampe d'émailleur, on chauffe lentement un tube de verre à la distance voulue de son extrémité, et on l'étire (§ 170) ; on ramollit de nouveau le verre au sommet du cône étiré et, par un mouvement rapide, on détache la section à utiliser : on introduit ensuite toute la partie conique dans la flamme rendue plus large, et on fond le verre qui acquiert en se rétractant une épaisseur suffisante ; on laisse enfin refroidir. Si l'on n'a cessé de tourner le tube autour de son axe, il se termine par un cône de verre *f*, régulier de forme et d'épaisseur (fig. 226). Lorsque la matière à chauffer est peu volatile, il suffit de l'introduire dans le tube, et de sceller ensuite l'extrémité *o*. A cet effet, on chauffe le verre sur une longueur de 3 ou 4 centimètres à partir de l'orifice à sceller, puis on ramollit fortement l'extrémité et, touchant ses bords avec un tube de verre déjà chaud, on accole les deux verres; un mouvement de traction exercé sur le second tube, étire le premier qui a été plus fortement chauffé (§ 171) et le termine par une partie étranglée. Pour que le cône formé soit épais et résistant, il faut que le verre ait été bien ramolli et étiré lentement ; il faut aussi que le verre n'ait pas été dévitrifié (§ 162). Un défaut de régularité dans la forme du cône, un aplatissement local par exemple, entraîne un amoindrissement dans la solidité.

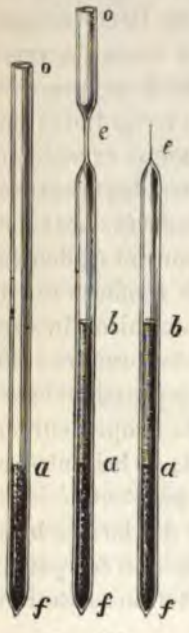


FIG. 226.
Tubes scellés.

Le tube finement étiré qui termine le cône, doit être épais de verre et percé d'un canal capillaire très fin ; s'il est au contraire mince et large, on chauffe de nouveau le sommet du cône jusqu'au ramollissement avancé, puis on étire doucement le verre qui a pris ainsi de l'épaisseur. On termine en coupant la partie étranglée, par un jet de chalumeau, à un ou deux centimètres du sommet du cône (fig. 226). Quelle que soit la fragilité du tube fin qui subsiste ainsi en *e*, ce mode de fermeture est de beaucoup préférable à celui qui consiste à opérer en *e* comme on l'a fait en *f*; on verra plus loin (§ 462) qu'elle met l'opérateur à l'abri des explosi

lors de l'ouverture des tubes contenant un gaz engendré et comprimé pendant la réaction.

Un point important est de nettoyer très exactement le haut du tube après l'introduction des réactifs. Aucune trace de ces derniers ne doit subsister à la surface du verre, quand on chauffe celui-ci pour le sceller; non seulement cela entraînerait la décomposition d'une certaine proportion de la matière et l'altération du contenu du tube par les produits de cette décomposition, mais encore cela rendrait le scellement du tube plus difficile dans tous les cas, et même presque impossible dans quelques-uns, lorsque le verre est imprégné d'oxydes ou de carbonates alcalins, par exemple.

459. Quand les produits à enfermer dans le tube sont très volatils, leur vapeur vient, pendant le scellement, se décomposer partiellement au contact du verre chaud. Lorsqu'ils sont en même temps liquides, il est possible de diminuer beaucoup cet inconvénient. Il suffit de couper le tube un peu trop long, de le fermer en *f* (fig. 226), d'y introduire les réactifs solides s'il y a lieu, de l'étirer en *e*, en évitant un étranglement trop étroit, puis, après refroidissement, de verser le liquide à l'intérieur en se servant de la partie *eo* (fig. 226, au milieu) comme d'un entonnoir; en chauffant doucement l'étranglement, on volatilise le liquide qui le mouille, puis on le ferme comme il a été dit plus haut. Cette dernière opération exigeant le chauffage d'une faible surface du verre seulement, n'entraîne l'altération que d'une fort petite portion de la vapeur.

460. La quantité de matière à introduire dans un tube scellé ne saurait être fixée; elle varie forcément avec la nature de la réaction, le volume des gaz engendrés, la dilatabilité des réactifs, la température à laquelle on les porte, etc. D'une manière générale, on évite d'occuper plus des 2/3 de la contenance du tube.

461. *Étuis à tubes.* — Quelle que soit leur résistance, les tubes de verre scellés se brisent fréquemment et il importe de mettre l'opérateur à l'abri des effets de leur explosion. Bien disposés, ils ne se rompent que sous des pressions tellement élevées que leurs fragments sont, comme il a été dit, trop peu volumineux pour être dangereux à une certaine distance, mais l'expansion des gaz que

cette rupture laisse échapper brusquement, projette le l chaud dans lequel on chauffait le tube et peuvent même d le vase qui contenait ce liquide. On se met à l'abri de tou dent grave, en enfermant les tubes à chauffer dans des étuis liques (fig. 227). Ces derniers sont constitués par des tubes soudé et étiré (dits tubes Gandillot) ; on les ferme à l'une d extrémités en les forgeant, et à l'autre extrémité par un éc fer en forme de calotte, s'adaptant à un vis profondément tracé à la surface ext du tube. Si le tube en verre vient à se r les gaz se détendent dans l'étui mét qui reçoit le choc et les laisse échappe peu par la fermeture vissée, celle-ci n'ét étanche ; on assure parfois cet écoulem du gaz en pratiquant une petite ouvertu le bouchon. A un moment donné, l'ét cependant résister à une pression int énergique et brusquement développé d'ouvrir et de fermer plus facilement le on termine leur bouchon ainsi que le dure inférieure, par une partie rectan propre à être serrée dans un étau ou d clef anglaise.

Fig. 227.
Étui à tubes scellés.

On fermait autrefois les étuis par un b cylindrique plein, vissé à l'intérieur d fice. Cette disposition est défectueuse tube se fend longitudinalement par u de pression intérieure, le bouchon cessa retenu par le pas de vis entr'ouvert, s'é et est projeté avec violence ; étant do construction représentée dans la figu un semblable accident ne fait qu'aug l'adhérence du tube et du bouchon. Les étuis en cuivre laiton présentent une solidité insuffisante.

Pour chauffer les tubes, les étuis sont placés soit dans u d'huile vertical ou horizontal (§ 121 et § 122), soit dans un marie (§ 116) de forme très profonde, soit encore dans u métallique (§ 115) ou même dans un bain d'air (§ 131). Qu se sert des bains liquides, il est nécessaire de les muni

ercle métallique (fig. 74, § 121), qui arrête le liquide projeté que l'étui vient à se fendre.

62. *Ouverture des tubes scellés.* — La réaction terminée, il ne ouvrir les tubes scellés qu'avec précaution, surtout lorsque gaz ont pu se former, s'accumuler dans le tube et y développer pression plus ou moins forte. Ce dernier fait pouvant toujours roduire, même dans une réaction bien connue, par suite d'er- ou d'omission, et les accidents occasionnés par l'ouverture tubes étant nombreux, il est prudent de traiter tous les tubes lés de la même manière et de ne les ouvrir qu'en mettant l'ex- mentateur à l'abri de leur explosion.

our cela, on se contente fréquemment de laisser le tube dans étui métallique, mais en amenant l'extrémité finement effilée qui rmine, à l'orifice de cet étui, et d'introduire la pointe du tube la flamme de la lampe d'émailleur. Le verre fond et, si un s de la pression intérieure existe, il se trouve soufflé par le comprimé, se gonfle et se perce : le gaz s'échappe alors par ointe. On a soin de tourner vers un mur l'ouverture de l'étui, fragments de verre étant projetés dans cette direction si le se brise. Même avec des pressions énormes, ce fait se pré- e rarement si la pointe a été très finement effilée et faite en e épais : la détente s'opère alors lentement, par un petit ori- sans aucun phénomène brusque auquel l'élasticité du verre ouisse résister. Lorsqu'au contraire on ouvre largement un scellé qui est sous pression, la détente est instantanée et le e ne peut supporter sans se rompre le changement trop brusque uilibre qui lui est imposé. Ce fait donne une grande impor- e au mode de fermeture recommandé pour les tubes scellés 58).

n ouvrant les tubes dans leur étui, il arrive souvent que les frag- ts de verre soient projetés assez énergiquement pour attein- ndirectement l'opérateur, après avoir touché un obstacle résis- Il vaut mieux, surtout dans les cas de très fortes pressions, urer le tube de plusieurs épaisseurs de linge, soigneusement ulées et entre-croisées, en laissant libre seulement la pointe à ir : le linge tordu arrête toute projection.

. MATRAS SCELLÉS — Le seul inconvénient des tubes scellés est leur faible nance, qui, avantageuse lorsqu'il s'agit d'expérimentation, devient incom-

mode dans les préparations où on est conduit à les multiplier. On a essayé de les remplacer par des matras de verre très épais, qui ont à peu près la forme des matras d'essayeur (§ 155, fig. 104), et que l'on scelle comme les tubes dans leur partie tubulaire. Ces vases sont dangereux; ils éclatent sous des pressions peu élevées. Cela s'explique facilement par ce qui a été dit ci-dessus relativement à l'influence du diamètre et de la forme sur la résistance (§ 458).

On se sert aussi, dans le même but, de bouteilles épaisses, dites à vin de Champagne, que l'on ferme par un bouchon ficelé après le goulot; ces bouteilles, ainsi que les matras épais, se brisent sous des efforts très variables et, comme on ne peut aisément les envelopper d'un étui, elles sont susceptibles de causer des accidents.

464. Autoclaves. — Pour opérer sur des quantités un peu importantes, il est préférable de faire usage de vases métalliques très épais et très solides, dits autoclaves bien que leur mode de fermeture soit le plus souvent différent de celui que ce mot désigne. Nous décrirons un vase de ce genre.

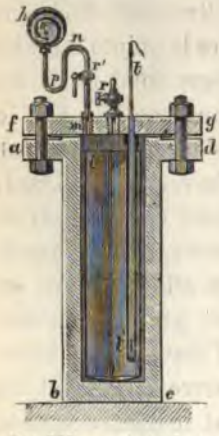


Fig. 228. — Autoclave.

Soit *abcd* (fig. 228) un récipient cylindrique, en acier, d'une épaisseur beaucoup plus considérable que celle qui correspond à la résistance nécessaire pour vaincre la pression maximum à atteindre; il se termine en *ad* par un rebord plat et dressé au tour. Ce récipient est fermé très solidement par un disque d'acier épais *fg*, s'appliquant exactement sur le rebord *ad*, et pouvant être pressé énergiquement sur ce dernier au moyen d'une série d'écrous disposés au pourtour. Pour assurer la fermeture qui serait imparfaite au contact de deux surfaces d'acier, on comprime entre ces deux surfaces un anneau de carton mince ou de plomb laminé. Le couvercle porte : 1° un robinet *r* par lequel on met l'autoclave en communication avec l'atmosphère; 2° un tube *tt* en fer, bouché par le bas et destiné à contenir un thermomètre; 3° un tube en fer *mnp*, recourbé en S et portant un manomètre *h*; en plaçant un liquide dans la branche courbée de ce tube, on empêche les gaz et les vapeurs de l'autoclave d'atteindre le manomètre.

L'acier étant attaqué par beaucoup de réactifs, il est bon de recouvrir intérieurement l'appareil d'une couche d'émail. Comme, d'autre part, l'application de ce revêtement exige l'intervention d'une température élevée, susceptible d'altérer le métal, et comme l'émail siliceux est facilement attaqué par les solutions alcalines, il est recommandable, pour préserver l'instrument, d'introduire dans l'autoclave émaillé une sorte de doublure *lll*, en tôle mince, qui n'aura aucune pression à supporter, puisque le gaz agira simultanément sur ses deux faces, et dans laquelle on placera les réactifs. On prendra un vase de tôle nue si l'on opère sur des composés alcalins; on le prendra émaillé si la substance à chauffer attaque le fer et non le verre. Dans tous les cas

cile à remplacer, supporte en très grande partie les détériorations
l'autoclave lui-même serait exposé.
uffer l'appareil, on le plonge jusque vers le bord *ad* dans un bain
n protège son couvercle contre le refroi-
le l'air, par une couverture peu conduc-

lave doit être essayé à l'eau, avec une
compression, jusqu'à une pression supé-
eaucoup à celles auxquelles il doit résister.
te précaution, il reste toujours un appa-
reux, qu'on doit faire fonctionner avec
ion et en surveillant avec soin son mano-
st indispensable de l'employer exclusive-
des réactions parfaitement étudiées dans
cellés et reconnues incapables de causer

OUFFLERIES. — Parmi les appa-
els, destinés à comprimer les gaz
ement, les plus répandus sont les
s hydrauliques qui, en principe,
peu des trompes.
donnée une trompe à eau (§ 445
spirant l'air librement dans l'atmo-
n peut recueillir à la partie infé-
u tube d'écoulement, l'air qu'il
t qui se trouve plus ou moins
ement refoulé. Toutefois, les
travaillant au refoulement, sont
mployées pour produire en abon-
l'air faiblement comprimé. Celui-
tilisé dans beaucoup de circons-
on le dirige dans des liquides à
l alimente les chalumeaux à gaz,
la surface des liquides chauffés il
r évaporation, etc. La soufflerie
dont la disposition est due à
iseau, fonctionne très bien lors-
st alimentée d'eau ayant au moins 10 mètres de pres-

FIG. 229.
Soufflerie de M. Damoiseau.

ervoir cylindrique (fig. 229), de 1^{m},60 de hauteur,
r un appendice latéral A, le mélange d'air et d'eau qui

s'échappe d'une trompe E*t'*, alimentée d'eau en E et d'air e
liquide s'accumule au bas du réservoir, tandis que l'air s
prime au-dessus. Un tube large et coudé *mn*, suit l'axe
lindre et vient s'ouvrir en *n* à l'extérieur; il porte soudé en
second tube de même diamètre, dont l'orifice inférieur est
en *s* du fond du réservoir. Lorsque la trompe fonctionne,
dont le niveau s'élève peu à peu, monte aussi dans le tube s
y monte même plus vite que dans le réservoir, puisqu'elle
refoulée non seulement par la poussée du liquide du rése
mais aussi par l'air superposé dont la pression va sans ce
augmentant. Lorsque le liquide a atteint le point *r*, il se d
dans le tube *mn* et s'échappe en *n*, l'air continuant toujours
cumuler. Si ce gaz ne trouve aucun écoulement, lorsque sa
sion arrive à faire équilibre à une colonne d'eau de hauteu
niveau dans le réservoir s'est abaissé en *s* et le gaz commen
lors à s'échapper, en même temps que l'eau, par les tube
mn. Ce dernier est d'ailleurs ouvert en *m* pour qu'il ne
former siphon. Si au contraire, par un robinet P, on laisse
l'air comprimé, le niveau de l'eau remonte à l'intérieur du
voir et un régime s'établit, dans lequel la pression de l'air
térieur est celle qui détermine en P un écoulement d'air
l'arrivée en V*t'*; ce régime est variable par conséquent ave
verture du robinet P. La pression maximum est mesurée
hauteur d'eau *rs*. Quant à la trompe *Et'*, la meilleure disp
à lui donner est celle des trompes aspirantes à gros débit (§

466. Un appareil du même genre peut être construit en
au moyen d'un flacon bitubulé. La trompe en verre est a
au goulot par un bouchon percé d'un trou. La première tu
porte le robinet de sortie de l'air. Enfin la seconde tu
est fermée par un bouchon que traverse un très large tu
verre; ce tube plonge jusqu'au fond du flacon et est
extérieurement à celui-ci, avec un tube de caoutchouc de
largeur, qui sert au départ de l'eau et dont on peut élever
fice à une hauteur variable avec la pression à obtenir. Cette
sion peut encore être réglée différemment : le tube de
chouc est court, mais peut être écrasé plus ou moins en
branches d'une pince à vis (fig. 230); la résistance va
que l'on apporte ainsi à l'écoulement de l'eau, équiv

e élévation plus ou moins grande de la colonne liquide à la
tie.

Ce dernier arrangement, appliqué sous la forme d'un robinet
pté en *n* à la trompe soufflante dont il a été question plus
t (§ 465, fig. 229), augmente la compression que celle-ci est
eptible d'exercer.

orsqu'on ne peut avoir l'eau sous une pression suffisante, les
pes des souffleries précédentes, doivent
remplacées par des trompes à tubes
longs, identiques à celle disposée par
unsen pour l'aspiration (§ 446).

FIG. 230. — Pince à vis.

7. *Gazomètres.* — Un gazomètre résistant
et § 435), rempli d'air ou d'un gaz quelconque,
fournir ces fluides sous une pression élevée si
met en communication avec une canalisation d'eau sous pression. Le gaz
renferme se met en équilibre de pression avec l'eau qui pénètre en quan-
onvenable dans le réservoir. Parmi les procédés de compression d'une
cation facile, celui-ci est le plus efficace, la pression de l'eau dans les
isations des villes dépassant presque toujours une atmosphère.

illeurs les aspirateurs cités plus haut (§ 452), qui se composent de deux
reliés par un tube de caoutchouc et placés à des niveaux différents, peu-
travailler aussi bien à la compression qu'à l'aspiration : tandis que l'as-
ion se produit dans le vase le plus élevé, la compression s'opère dans le
bas si, par un robinet, on oppose un obstacle à l'écoulement du gaz que
uide refoule dans sa chute.

8. *Souffleries mécaniques.* — Le soufflet d'émailleur (§ 95) fournit aussi
air dont la compression varie avec l'action exercée sur la pédale de l'in-
ment. Les pompes à air permettent d'atteindre des pressions très élevées,
elles exigent l'intervention d'actions mécaniques énergiques et par suite
d'un moteur.

a compression de l'air peut encore être obtenue par l'action mécanique
a vapeur (M. de Romilly), mais comme cette dernière n'existe en perma-
ce que dans un petit nombre de laboratoires, nous nous bornons à signa-
l'existence de ce moyen.

B. — Liquéfaction des gaz.

469. Quand, à température fixe, on comprime graduellement un
renfermé dans un espace clos, sa pression augmente jusqu'à
e limite fixe, laquelle est sa *tension maximum ;* à partir de ce
ment, le gaz se liquéfie en quantité croissante ; à cette pres-
n limite, correspond le *point de liquéfaction* ou aussi le *point*

d'ébullition à la température considérée. Pour un même l
la tension maximum de la vapeur augmente avec la tempé
un abaissement de celle-ci contribue donc, comme la c
sion, à produire la liquéfaction. Il y a plus, une augm
de pression, même aussi considérable qu'on voudra la
ser, ne suffit pas dans tous les cas pour amener un gaz
liquide; ce résultat ne peut être atteint au-dessus d'une
rature propre à chaque gaz, et connue sous le nom d
critique; à partir de ce point, l'état liquide ne se distingue
l'état gazeux, le liquide étant mêlé et confondu avec sa va

470. Tube de Faraday. — Le procédé de liquéfaction des ga
par Faraday, consiste à enfermer dans un tube scellé à la lampe, très
(§ 458), soit des réactifs susceptibles de donner naissance au gaz en
soit une solution de ce gaz, puis à chauffer de manière à produire la
ou à faire cesser la dissolution : le gaz mis en liberté se comprime
dans l'espace étroit où il est maintenu et se liquéfie. Au lieu de laisse
droit, il est préférable de le courber à angle droit et de placer les co
rateurs du gaz dans l'une des branches; en maintenant alors la seconde
dans un milieu à basse température, le gaz liquéfié s'y condense et
mule, sans se mélanger aux autres matières. Lorsqu'on opère sur des
tions ou sur des combinaisons que la chaleur détruit, mais qui se re
basse température, le tube de Faraday peut servir indéfiniment; par
sement le corps liquéfié disparaît, mais il se forme de nouveau toute
qu'on place les deux branches du tube dans les circonstances de tem
qui viennent d'être indiquées (voy. *Ammoniaque*).

L'appareil de Thilorier pour la liquéfaction du gaz carbonique, é
sur les mêmes principes.

471. Liquéfaction par compression mécanique. — La compre
moyen de pompes appropriées, est le meilleur de tous les procédés
faction, quand il s'agit de produire des quantités de liquide imp
C'est, en effet, avec des pompes foulantes, disposées suivant les in
de Natterer et modifiées de diverses manières, qu'on liquéfie cou
dans l'industrie le gaz sulfureux, le gaz carbonique, le protoxyd
l'éther méthylchlorhydrique, etc.

472. Liquéfaction par la détente. — M. Cailletet a construit
reil avec lequel on peut varier beaucoup les conditions où on opère
faction des gaz, et qui permet de faire intervenir, non seulement une
sion extrêmement énergique, mais encore le refroidissement consid
à la détente partielle du gaz comprimé. Cet appareil (fig. 231) se
essentiellement d'une pompe à eau P, au moyen de laquelle on r
liquide aspiré en *a*, dans un réservoir en acier AB, contenant du mer
réservoir porte, solidement fixé à sa partie supérieure, un tube de v

rme particulière, terminé vers le haut par une partie cylindrique et
ite. Après avoir introduit sur la cuve à mercure, dans ce tube de verre
la monture E est mobile, le gaz à liquéfier, on replace le tube dans
areil et on refoule l'eau par le conduit TU, dans le réservoir AB; le
ure pénètre dans le vase de verre par la partie effilée, s'élève dans le
fin et comprime le gaz dont le volume diminue progressivement. Si le
expérimenté est facilement liquéfiable, on ne tarde pas à voir une
e de liquide se déposer au-dessus du niveau du mercure; la liquéfac-

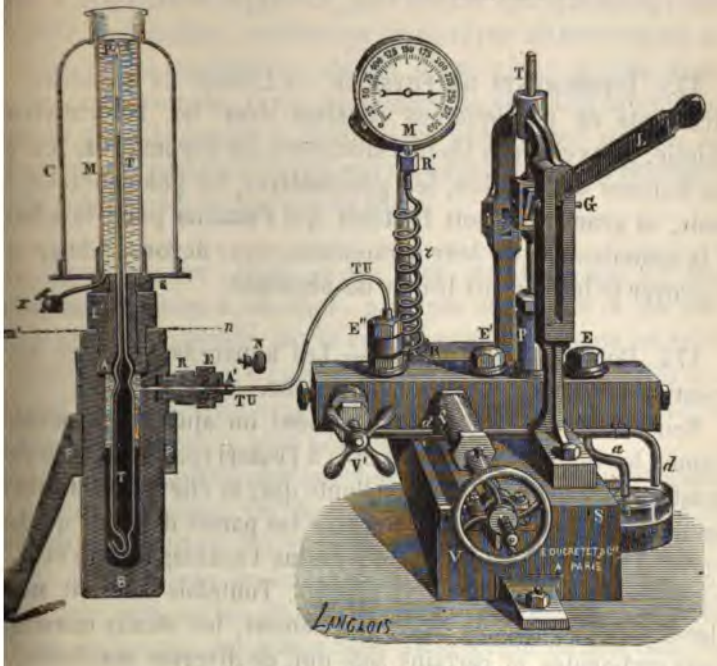


Fig. 231. — Appareil de M. Cailletet.

est alors due à la compression seule. Dans le cas contraire, la compres-
ayant été poussée très loin, au moyen de robinets convenablement dis-
s V et V', on laisse échapper rapidement une portion de l'eau contenue
le réservoir AB : le gaz se détend instantanément dans le tube de verre, en
runtant à lui-même la chaleur qu'il absorbe pour augmenter de volume,
-à-dire en se refroidissant. On aperçoit alors, à l'intérieur du tube,
e quand il s'agit de gaz difficilement liquéfiables, soit un liquide ruisse-
sur les parois, soit un nuage qui ne tarde pas à se dissiper sous l'in-
ce du réchauffement, mais qui indique nettement la liquéfaction momen-
e du fluide élastique.

CHAPITRE XIV

USTENSILES ET PROCÉDÉS DIVERS

473. Instruments de physique. — L'usage de beaucou
struments de physique est constant dans les laboratoi
chimie. Nous citerons les thermomètres, les baromètres, le
les bobines d'induction, les goniomètres, les polarimètre
mais, si grand que soit l'intérêt qui s'attache pour le ch
à la connaissance de leur maniement, nous devons, à leur
renvoyer le lecteur aux traités de physique.

474. Bouchons de verre. — Les appareils de verre s
ment en général au moyen de bouchons.

Nous avons dit plus haut comment on ajuste aux ori
fermer, les bouchons de verre usés à l'émeri (p. 114). Ces de
constituent une fermeture excellente qui, si elle n'est pas ab
ment étanche et laisse passer entre les parois de verre que
traces de vapeurs, présente du moins l'avantage de n'être
attaquée par la plupart des réactifs. Toutefois on doit ne
placer dans les flacons bouchés à l'émeri, les alcalis caustiq
leurs carbonates et certains sels qui, de diverses manières,
adhérer le bouchon au goulot et empêchent d'ouvrir le vas
moment voulu; ce fait se présente surtout avec les sels qui,
évaporation, carbonatation ou attaque du verre, déposent
matière solide dans le joint du bouchon. Ce dernier est pa
tellement soudé de cette façon, qu'il faut couper le goulo
flacon pour avoir son contenu.

Le plus souvent cependant, il est possible d'enlever les b
chons qui adhèrent très fortement, en usant de divers artifi
Le plus simple à appliquer, lorsque le bouchon est fixé par
enduit salin, consiste à renverser le flacon et à plonger son go
dans un vase contenant de l'eau ou tout autre liquide capable
dissoudre la substance à éliminer; après dissolution, quelq

isses légères, données latéralement, avec un morceau de bois, e haut du bouchon, ébranlent celui-ci et lui rendent sa mo-. Si cette manœuvre n'a pas réussi, une dilatation du goulot la chaleur donne fréquemment un meilleur résultat; on ge le goulot dans de l'eau chaude pendant quelques instants vant que la chaleur ne se soit transmise jusqu'au bouchon et ait dilaté, on profite de l'augmentation de diamètre de l'ori- lue à la dilatation du goulot, pour donner quelques coups secs e côté du bouchon, et détacher celui-ci par un mouvement de on qu'on lui imprime au moyen d'une pince en bois. Dans ines circonstances, il est nécessaire de chauffer davantage; ourne alors le goulot du flacon dans une flamme de gaz, ou ix dans une flamme d'alcool, qui est moins chaude et provoque is fréquemment la rupture du verre.

75. Bouchons de liège. — Par leur élasticité qui les fait rer aux orifices à boucher, par leur résistance à un très d nombre de réactifs, par la facilité avec laquelle on les taille dimension voulue, ou on les perce d'orifices appropriés aux s qui doivent les traverser, les bouchons de liège constituent ode de bouchage le plus précieux.

e commerce fournit des bouchons de liège de toutes formes e toutes grosseurs. On doit les choisir bien homogènes et percés de canaux. On augmente leur élasticité en les com- ant dans le sens de leur diamètre, au moment de les em- er. Pour cela, on les allonge sur le bord d'une table et, avec ume de la main, ou mieux avec un morceau de bois plat, on omprime doucement en les tournant autour de leur axe. La e opération se fait aussi, et plus facilement, au moyen du *he-bouchon*, instrument de bois ou de métal, composé de pièces munies de poignées et reliées l'une à l'autre par une nière; on comprime le bouchon entre ces pièces mobiles, n rapproche plus ou moins fortement l'une vers l'autre. Il est spensable cependant de ne pas oublier qu'une compression énergique, déchire les cellules du liège et détériore le bou- n; il suffit de donner à celui-ci une certaine élasticité. Cette ique est en outre très commode pour amener un bouchon un trop fort au diamètre du goulot qu'il doit fermer.

476. Lorsque l'écart entre les diamètres est trop gran
nécessaire de diminuer la grosseur du bouchon. On y
de deux manières. La première est celle que mettent en
les fabricants : elle consiste à retailler le bouchon au mo
couteau à lame large et bien affilée. On tient ce coutea
main, en appuyant solidement son extrémité sur le bo
table, et de l'autre main, on frotte sur son tranchant,
chon qu'on pousse régulièrement, du bas de la lame
sommet; si on a en même temps donné au plan de la l
direction convenable par rapport au bouchon et si on
régulièrement ce dernier autour de son axe, on a enlevé
face un copeau régulier qui lui laisse la forme voulue, c'e
celle d'un cône très voisin du cylindre. On peut aussi
bouchon d'une main et le tailler avec un couteau plus pe
de l'autre main; mais on n'arrive jamais ainsi à une auss
régularité que par la pratique précédente. Dans tous l
faut une grande habitude pour tailler au couteau un bou
régulier; le plus souvent, on achève l'opération ou n
l'exécute en entier par un second moyen, c'est-à-dire e
vant des râpes à bouchons.

477. Les *râpes à bouchons* sont taillées comme les râpe
leur grain ne doit jamais être trop gros, afin de ne pas
le liège trop profondément; le mieux est d'en avoir de gr
riés et de commencer la taille du bouchon avec les râpes
grossières, pour la poursuivre avec de plus douces. La
plus convenable est celle des limes arrondies sur une face
sur l'autre. On tient le bouchon par ses extrémités, en ap
le pouce et l'index de la main gauche sur les plans qui le te
et en l'appuyant sur le bord d'une table, puis on frotte s
en faisant mouvoir la râpe à peu près tangentiellement
face à produire; en tournant doucement le bouchon sur l
pendant chaque mouvement de retour de la lime, on
régulièrement sa surface et on lui donne du même coup
seur et la forme voulues. Finalement la surface est rugue
l'adoucit avec une râpe fine qu'on fait agir doucement e
mine avec une lime à métal, dite *lime bâtarde*, dont
fin attaque peu le liège et enlève seulement les aspérit
surface.

Si on tient le bouchon à main levée, il est plus difficile de le onner avec régularité, les mouvements de la main faisant varier positions respectives du bouchon et de la lime. A chacun de mouvements, cette dernière doit laisser sur le bouchon une e bien plane : si la pointe ou la poignée ont été abaissées, si s ne sont pas restées exactement dans la même direction, on btient qu'une surface courbe qui ne peut conduire à un bon ultat.

478. *Percement des bouchons.* — Lorsque les bouchons doit être traversés par des tubes, il est nécessaire de les percer, allèlement à leur axe, de trous cylindriques livrant aux tubes passage exact, sans laisser entre ces tubes et le liège des fissures lesquelles les gaz puissent s'échapper. Pour qu'un appareil convenablement monté, les tubes doivent suivre l'axe du goulot bouche le liège qui les porte, ou s'ils sont multiples être paèles à cet axe ; il est donc nécessaire de donner aux trous les mes directions.

Pour percer un bouchon n seul trou suivant son , on fait rougir au feu tige de fer, cylindrique, ite, pointue, d'un diaêtre beaucoup plus faible celui de l'ouverture à tiquer et munie d'un nche (*percerette*), puis, ant le bouchon entre les doigts (fig. 232), on fait pénétrer e tige dans le bouchon en suivant son axe aussi exactement que possible : le liège brûlant au contact du métal rougi, tige de la percerette pénètre très facilement. Pour maintenir suivant l'axe la direction de la tige, il est bon de tourner bouchon sur lui-même pendant l'opération. Les parois de verture pratiquée, sont brulées sur une certaine épaisseur e liège qui les forme, ayant perdu son élasticité, doit être evé. Pour cela, on se sert d'une râpe ronde et fine, dite *queue rat*, d'un diamètre maximum un peu plus faible que celui du u à pratiquer. On introduit l'instrument dans l'ouverture et on tte celle-ci doucement, en tournant avec soin le bouchon autour

FIG. 232. — Percement d'un bouchon.

de la lime comme axe; non seulement on maintient ainsi l positions respectives du bouchon et de l'instrument, mais on donne à l'orifice une forme exactement cylindrique. Si l n'a pas la direction voulue, on rétablit cette dernière en inc la lime. Il est indispensable d'agir doucement, surtout si le de la râpe est un peu fort; il faut éviter, en effet, d'arrach fragments de liège trop volumineux qui laissent des trous, ou lever sur un point de la surface du trou, une quantité de liè forte qui la déforme et met le bouchon hors d'usage. Une s bien cylindrique et adoucie, ne s'obtient que par des actio énergiques, mais répétées longtemps, et en terminant ave lime ronde à grain très fin. Ce procédé n'est bon que lorsqu entre la grosseur de la percerette et celle du trou à perce différence suffisante pour que la totalité du liège altéré par la c puisse être enlevée; on diminue d'ailleurs l'épaisseur du liè composé, en laissant la tige de fer en contact avec la matière nique pendant le temps le plus court possible.

La détérioration du liège par la chaleur fait souvent dé l'usage de la percerette; on la remplace par une petite râpe r très mince, avec laquelle on transperce le bouchon : l'opé exige alors un peu plus de force et par suite plus d'habitude donner au trou la direction voulue; elle est d'autre part rapide et on peut toujours rectifier la position du bouchon pa port à l'instrument. On élargit enfin l'ouverture avec des râ plus en plus grosses. Si l'on se sert tout d'abord d'une râpe r trop forte bien que pointue, et qu'on la pousse sans précau le liège déchiré se tasse sous ses dents et s'arrache plus ou fortement.

479. Les *perce-bouchons* de M. Mohr permettent d'atteindre le mêm sultat dans de bonnes conditions, mais leur emploi exige une certaine tude. On les trouve dans le commerce par séries de 6, de grosseurs santes et s'insérant les uns dans les autres. Chacun d'eux se compose tube cylindrique, à bords aiguisés vers une extrémité et arrondis vers l'a dans le voisinage de cette dernière, deux trous pratiqués sur le prolonge d'un même diamètre, permettent d'introduire une tige métallique qui s prise pour manœuvrer le tube. On appuie fortement le bout coupant sur base du bouchon et, imprimant à l'appareil un mouvement de rotation, fait pénétrer suivant l'axe. On s'arrête lorsque le perce-bouchon a attei milieu du bouchon; on retourne ce dernier après avoir enlevé l'instrum et on opère de même sur sa seconde base, de telle manière que les deux t

t exactement sur le prolongement l'un de l'autre. C'est cette dernière tion qu'il est un peu délicat de réaliser, aussi transperce-t-on souvent le ion d'un seul coup, ce qui exige l'emploi d'une pression assez énergique. rmine au moyen d'une râpe ronde, comme il a été dit plus haut. En in- isant une tige métallique dans le perce-bouchon, on en fait sortir le dre de liège qui a été détaché. Les perce-bouchons sont construits d'or- re en laiton, mais des tubes d'acier donnent un meilleur tranchant; on rmine souvent à leur partie supérieure, par une plaque métallique que tête traverse et à laquelle elle se trouve soudée; cette plaque est des- à recevoir la pression de la main et à former manche.

80. Lorsque plusieurs trous doivent être pratiqués dans un ne bouchon, il importe de leur donner des directions paral- entre elles, et aussi de respecter l'intégrité des minces cloi- de liège qui les séparent. On les perce par les moyens précé- ts, l'opération étant seulement un peu plus délicate. Il importe out de pratiquer convenablement tout d'abord, les trous its. Avec quelque soin et un peu de pratique, on atteint bien un résultat satisfaisant.

ans aucun cas, on ne doit ménager sa peine pour façonner venablement les bouchons et obtenir une fermeture exacte des areils. C'est une erreur que font souvent les commençants, de tre en fonctionnement des appareils imparfaitement bouchés; entraîne presque toujours la perte des opérations et parfois accidents. Nous rappellerons donc de nouveau que les appareils vent toujours être essayés (§ 397) avant d'être mis en usage.

81. On augmente beaucoup la résistance des bouchons de liège à l'action ructrice des réactifs, en les imbibant d'un corps gras ou mieux encore de affine. Les *bouchons graissés* et les *bouchons paraffinés* ont été plongés dant quelque temps, après avoir été façonnés, dans un bain de suif ou de affine en fusion, et on les y a maintenus jusqu'à ce qu'ils aient pris la tem- ature du liquide; quand on les a sortis ensuite, ils ont été égouttés avant refroidissement. Ainsi préparés, ils sont enduits et même pénétrés sur certaine épaisseur, par la matière du bain; lorsque cette dernière est laquable par un réactif donné, elle soustrait le liège à l'action de ce der- . Le liège trop largement poreux, devient imperméable quand on lui a subir cette opération.

82. Bouchons de caoutchouc. — L'industrie livre actuellement des bou- ns de caoutchouc vulcanisé, de grosseurs diverses, pleins ou percés de trous, se prêtent bien à un montage rapide et exact des appareils. Bien ls soient assez coûteux et qu'ils ne puissent facilement être modifiés dans

leurs formes et dimensions, ils sont fréquemment usités. On ne doit p
cependant qu'ils sont altérés par un assez grand nombre de pro
chlore, le brome, l'iode et, en général, les substances qui attaquer
solvent les carbures d'hydrogène, s'opposent à leur emploi; ils sont
désorganisés par une température relativement peu élevée, à laqu
tent encore très bien les bouchons de liège.

On fait extemporanément des bouchons de caoutchouc très comm
fermer une ouverture dans laquelle pénètre un tube d'un diamètre lé
plus faible, en détachant d'un tube de caoutchouc d'épaisseur conve
morceau de quelques centimètres de longueur. De semblables anne
servent également à augmenter la grosseur d'un bouchon; il suffit
pliquer à la surface de ce dernier.

Les bouchons pleins en caoutchouc, sont recommandables pour f
flacons destinés à contenir les liqueurs acides et surtout alcalines qui
le liège et provoquent l'adhérence des bouchons de verre (§ 474);
sulfuration superficielle, ils conviennent très bien pour fermer l
renfermant les alcalis caustiques, la baryte, les carbonates alcalins,
chlorites, les sulfites, etc.

Pour enlever le soufre en excès qui provient de la vulcanisation et
le caoutchouc, on laisse séjourner quelque temps l'objet à désulfu
une solution diluée et tiède de potasse caustique. Une action trop
du réactif doit être évitée; elle enlèverait au caoutchouc les propri
tient de la vulcanisation; on doit se borner à dissoudre le soufre
lequel est susceptible de souiller les réactifs avec lesquels le bou
être en contact.

L'usage des bouchons de caoutchouc ne peut être recommandé aux
çants; ceux-ci doivent s'exercer à monter convenablement les appa
des bouchons de liège, ces derniers étant ceux que leurs propriété
d'un usage général.

483. Tubes de caoutchouc. — Le commerce fournit de
de caoutchouc vulcanisé de toutes grosseurs et épaisseu
tubes possèdent une flexibilité et une élasticité qui les r
propres à une foule d'usages, particulièrement à rempla
tubes de verre, ainsi qu'à les réunir entre eux. Le prix él
caoutchouc porte les fabricants à incorporer dans sa masse d
stances inertes. Pour quelques applications, pour les tubes d
à conduire le gaz de houille par exemple, cette addition,
ne dépassait pas certaines proportions, serait sans inconv
et devrait présenter tout au moins l'avantage de diminuer
des tubes; mais comme elle dépasse presque toujours la
convenable et comme la présence des substances étrangère
le caoutchouc sec et cassant, surtout après quelque temps d'
bilité, il est préférable d'user exclusivement des tubes de

ouc pur, dits en *feuille anglaise;* si ces derniers sont, à poids
al, d'un prix un peu plus élevé, ils sont d'autre part beaucoup
ins denses et conservent mieux leurs qualités.

Pour réunir l'un à l'autre deux tubes de verre de même dia-
tre, on coupe avec des ciseaux, sur un tube de caoutchouc un
u plus étroit, un morceau de 4 à 5 centimètres de longueur,
ns lequel on introduit par les deux bouts, les tubes de verre à
nir; on affronte exactement les orifices vers le milieu du tube
caoutchouc. Ce dernier étant distendu, s'applique exactement
le verre et forme un joint étanche. Il est nécessaire que le
utchouc soit propre et bien dépouillé des matières pulvéru-
tes déposées à sa surface lors de la vulcanisation, ces matières
rtant la membrane élastique du verre et livrant passage aux
; on nettoie donc avec soin le tube en le frottant sur lui-
me dans un courant d'eau, ou en le lavant avec une solution
aline (§ 482). Une trace de glycérine facilite les frottements du
utchouc sur le verre; le contact des corps gras avec le caout-
ouc doit au contraire être évité, parce qu'il entraîne l'altéra-
n rapide de la matière élastique. Ajoutons que les tubes de
re à réunir doivent être bordés à la lampe (§ 165), les arêtes
es coupant très rapidement le caoutchouc sur lequel on les
tte.

En appliquant exactement le caoutchouc sur chaque tube de
re par un lien en cordonnet de soie ou en fil de lin, on rend
ns sûrement le joint étanche.

484. Autrefois, on faisait extemporanément dans les laboratoires, les joints
caoutchouc nécessaires au montage des appareils. On se servait de feuille
glaise non vulcanisée. On coupait un morceau de cette feuille de la largeur
cessaire, on le chauffait de manière à le rendre bien souple, on l'enroulait
les deux tubes à joindre, préalablement placés dans la position voulue, puis
rès avoir fait un tour entier, en tendant un peu la membrane, on coupait
lement cette dernière avec des ciseaux propres, de façon à avoir deux sec-
ns bien nettes que l'on appuyait fortement l'une contre l'autre, en évitant
pliquer les doigts sur les surfaces à souder; une adhérence suffisante se
duisait immédiatement. Un joint fait de cette manière, adhère mieux au
re qu'un tube vulcanisé et présente à ce point de vue certains avantages
le font encore employer quelquefois. Ce joint peut d'ailleurs être préparé
vance et appliqué comme les joints en tube vulcanisé. Pour cela, on recou-
d'une feuille de papier, un tube de verre destiné à servir de moule, puis
père sur lui comme il a été dit; l'interposition du papier permet de retirer
ement le joint terminé.

485. Les tubes de caoutchouc peuvent aussi former joint entre des tubes de verre ou des ajutages, tenus éloignés l'un de l'autre; leur flexibilité donne alors aux pièces de l'appareil une mobilité fort avantageuse. Toutefois, dans ce cas, la substance organique du tube ne se trouve pas protégée par le verre contre l'action des gaz ou vapeurs qui le traversent. Un emploi très fréquent de cette disposition a pour objet la réunion des brûleurs à gaz aux canalisations qui les alimentent (§ 80).

Rappelons enfin que les tubes de caoutchouc, malgré leur élasticité, peuvent encore servir de canalisations flexibles quand on opère sous des pressions inférieures ou supérieures à celles de l'atmosphère. Les tubes de caoutchouc dits *à vide*, dont on fait usage dans le premier cas, doivent être très épais et percés d'un canal relativement étroit, sinon ils s'aplatissent sous la pression atmosphérique et la communication qu'ils servent à établir se trouve interrompue. Les mêmes tubes résistent à des pressions intérieures notables; toutefois, lorsqu'on atteint la limite relativement peu élevée de leur résistance, ils se gonflent au point le plus faible et se percent; il vaut mieux pour les pressions de quelque importance, faire usage de tubes dans la matière desquels on a noyé une épaisse bande de toile, enroulée en hélice.

486. Luts. — Il arrive que dans un appareil producteur d'un gaz ou d'une vapeur, une fuite se manifeste en cours de fonctionnement. Il est souvent possible de sauver l'opération en aveuglant la fuite au moyen d'un lut. On désigne sous ce nom toute masse plastique, susceptible de garnir exactement l'orifice accidentel, et de conserver ou de prendre ensuite une solidité suffisante pour s'opposer au passage du gaz ou de la vapeur. Nous donnerons ici la composition de quelques-uns des luts les plus usités.

Le *plâtre*, le *ciment de Portland*, la *gomme laque*, la *cire à cacheter*, le *mastic de vitrier*, la *terre glaise*, etc., s'emploient comme pour leurs usages ordinaires. En gâchant le plâtre avec de l'eau additionnée de 5 pour 100 de gomme arabique, il fait prise plus lentement. La *farine de graine de lin* mise en pâte avec un peu d'eau, constitue une masse adhésive, dont la consistance augmente sensiblement avec le temps. En formant une pâte homogène avec du *silicate de soude* commercial, en solution sirupeuse, et du kaolin en poudre ou de la craie, ou mieux encore de l'amiante pulvérisée, celle-ci durcit lentement et résiste à l'action des acides concentrés. Le *ciment Sorel* n'est autre chose que de l'oxychlorure de zinc; on l'obtient en formant une pâte avec du chlorure de zinc dissous (D=1,62) et de l'oxyde de zinc préalablement mélangé avec son volume de sable fin; cette composition devient rapidement très dure et résiste à beaucoup de réactifs. Le *lut à la chaux* s'obtient en mélang

idement de la chaux éteinte et pulvérulente, avec du blanc d'œuf; il durcit idement. Le *mastic au plomb* et le *mastic au minium* sont des mélanges uile de lin et de céruse ou de minium; ils durcissent par formation lente savons de plomb et servent surtout à réunir les pièces métalliques. En fon- t 4 parties de colophane, 1 partie de cire et 1 partie de colcothar, usqu'à qu'il ne se fasse plus d'écume, puis laissant refroidir et mettant en bâtons asse encore plastique, on prépare un *mastic résineux*, répandu dans les oratoires de physique et convenant très bien pour joindre le verre avec métaux.

n'est pas inutile d'ajouter que l'usage des luts, pour étancher les fuites, rendu à peu près inutile par un montage soigné des appareils (§ 480)

487. Outils divers. — Quelques outils de menuisier et de ser- rier, ainsi qu'un étau, une meule, une clef anglaise, un établi, le it matériel nécessaire pour faire une soudure à l'étain, etc., nt fort utiles à l'entretien, à la modification et à la réparation s instruments et ustensiles, mais nous nous bornons à indiquer la nécessité de leur présence dans un laboratoire.

488. Notes. — La tenue d'un cahier ou *registre de laboratoire* saurait être trop recommandée; elle permet de conserver la ace, avec indication de dates, des expériences réalisées, et de pro- er à tout moment des observations faites touchant les procédés nt on s'est servi, les modifications à y apporter, les accidents à iter, etc. Un *cahier d'analyses*, sur lequel on relate les données et s résultats des analyses quantitatives (§ 21), avec renvois au ca- er de laboratoire, complètent un ensemble de notes permettant retrouver, même très longtemps après, les indications relatives x travaux effectués.

Au même ordre d'idées, se rattache la recommandation d'appli- er soigneusement des étiquettes sur les vases contenant les oduits obtenus.

LIVRE DEUXIÈME

ÉTUDE DES ÉLÉMENTS ET COMPOSÉS CHIMIQUES

CHAPITRE PREMIER

MÉTALLOÏDES

1.

OXYGÈNE

Équiv. : O = 8 = 1 *vol.* *P. atom.* : Θ = 16.

État. Gaz incolore et inodore, découvert par Priestley le 1er août 1774.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 1,10563 par rapport à l'air, 16 par rapport à l'hydrogène.

Poids du *litre* à 0° et sous la pression 0m,760 : 1gr,4302. Le volume (5lit,594) occupé par 1 équivalent d'oxygène, soit 8 grammes, a été pris ici comme unité dans la mesure des volumes gazeux; d'après cette convention, la molécule d'un composé chimique, réduite en vapeur, occupe normalement 4 volumes ou 22lit,376.

Solubilité sous la pression 0m,760 : 41cc,86 par litre d'eau à 8°,3; 29cc,89 à 15°.

Indice de *réfraction* : 1,000272.

Chaleur *spécifique* sous pression constante : en volume 0,2405 ; en poids 0,2175.

I. — PRÉPARATION

490. PAR LA CALCINATION DE L'OXYDE DE MERCURE. — Au col d'une cornue C (fig. 233), de 45 centimètres cubes, en verre peu fusible, on adapte, au moyen d'un bouchon percé d'un trou, un tube à deux courbures MNP en forme de Z; on dispose la cornue sur un petit fourneau ou sur un brûleur à gaz de Bunsen, en la protégeant de la flamme par une toile métallique, et on fait arriver l'extrémité inférieure du tube dans un cristallisoir plein d'eau L. Le col de la cornue et les diverses parties du tube doivent avoir une légère inclinaison vers le cristallisoir.

On introduit dans la cornue 50 grammes d'oxyde rouge de mercur quantité fournira un peu plus de 2 litres de gaz. On chauffe la pans cornue jusqu'au rouge sombre, la décomposition de l'oxyde ne s'ef facilement qu'au-dessus L'oxyde se résout en m et oxygène (Priestley) :

$$HgO = Hg + O.$$

Fig. 233. — Préparation de l'oxygène par l'oxyde de mercure.

Le mercure, qui bout se condense en gout dans le col de la corn que dans le tube abd l'inclinaison générale q donnée à l'appareil, é écoulement vers la pan cornue dont il pourr un refroidissement b provoquer la rupture.

l'oxygène, on le recueille sur l'eau dans des éprouvettes ou dans des renversés (§ 404). On doit laisser perdre les premières portions dé elles sont mélan l'air contenu à l' dans l'appareil.

On interpose qu fois un petit b deux tubulures e col de la cornu tube à dégageme sert à recueillir l cure condensé.

Fig. 234. — Calcination du bioxyde de manganèse.

491. Par la calcination du bioxyde de manganèse. — centre d'un fourneau à réverbère muni de son laboratoire (fig. 2

dispose une cornue en grès de 125 centimètres cubes. On maintient dans la position voulue, soit en faisant reposer sa se sur un fromage en terre (§ 180) que porte la grille du rneau, soit en reliant son col par un fil métallique à l'oreille fourneau, le laboratoire de celui-ci ayant été préalablement nté à cet effet. Au col de la cornue, on fixe par un bouchon cé d'un trou, un tube recourbé deux fois en forme de Z, et t l'extrémité inférieure aboutit dans une cuve à eau et sous un à gaz.

n a introduit préalablement dans la cornue 90 grammes de xyde de manganèse pulvérisé, choisi aussi exempt que possible carbonates. Après avoir placé sur la grille des charbons allu-s, on recouvre le fourneau de son dôme, et on porte la cornue rouge. Le bioxyde de manganèse se décompose à cette tempé-ure en oxyde salin, Mn^3O^4, poudre d'un brun rougeâtre qui le dans la cornue, et en oxygène qui se dégage :

$$3\,MnO^2 = Mn^3O^4 + O^2;$$

ournit ainsi le tiers de son oxygène, soit 85 litres par kilo-mme. Le bioxyde de manganèse du commerce, étant impur, n donne d'ordinaire que 60 à 70 litres.

Le gaz obtenu, alors même qu'on en a séparé les premières tions qui entraînent l'air renfermé d'abord dans la cornue et s le tube, n'est généralement pas pur. Le bioxyde de manga-e est, en effet, un minerai chargé le plus souvent de carbo-es et d'azotates; ces sels se détruisent par la chaleur en don-t du gaz carbonique, de l'azote et même des composés reux. On arrête le gaz carbonique en interposant entre la nue et la cuve à eau, un flacon laveur (§ 419) contenant de potasse en dissolution dans l'eau : il se forme du carbonate de asse.

Il est nécessaire, lorsque le dégagement gazeux est terminé, nterrompre toute communication entre la cornue et le liquide la cuve ou celui du flacon laveur. Il suffit pour cela de sortir bouchon du col de la cornue. Sans cette précaution, une *sorption* peut se produire, et le liquide pénétrant alors dans la rnue, provoque l'explosion de celle-ci (§ 392).

492. Par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

— L'appareil se compose (fig. 235) d'un ballon B de 250 cen mètres cubes, muni d'un tube à dégagement ADC, formé de d parties réunies par un joint de caoutchouc, recourbé trois foi aboutissant dans une cuve à eau T. Le ballon est placé sur petit fourneau à charbon, ou sur un brûleur à gaz muni d' toile métallique.

On introduit dans la cornue 50 grammes de bioxyde de man nèse en poudre fine, qu'on arrose avec 60 grammes (33 cent. cu d'acide sulfurique concentré. On agite le ballon de manièr

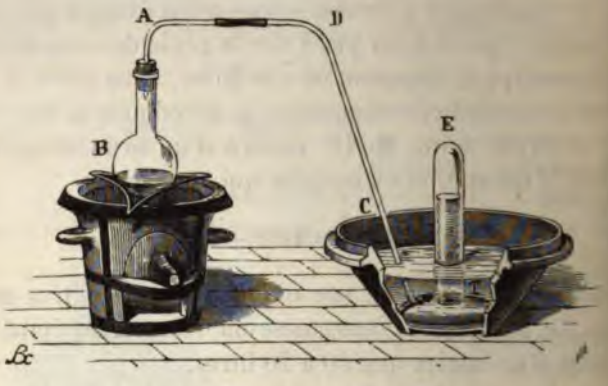


FIG. 235. — Oxygène par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

rendre le mélange homogène et, après avoir disposé l'appar ainsi qu'il a été dit, on chauffe peu à peu. Il se forme du sulf de protoxyde de manganèse et de l'eau, tandis que la moitié l'oxygène du bioxyde se dégage (Scheele) :

$$MnO^2 + SO^3,HO = SO^3,MnO + HO + O.$$

Si le minerai employé contient des carbonates, ceux-ci s décomposés à froid par l'acide sulfurique et une effervescence produit tout d'abord; on laisse perdre le gaz qu'elle dégage.

L'homogénéité du mélange est indispensable à réaliser av le chauffage : s'il reste des portions de matière pulvérulente n imbibées d'acide, le verre qu'elles recouvrent se surchauffe et brise ensuite quand il vient à être mouillé par l'acide. Le mêm accident arrive encore quand on chauffe trop rapidement le ballo le mélange étant peu fluide, ses différentes parties se trouve

uffées inégalement, et un mouvement quelconque entraîne lors une variation brusque dans la température du verre. Le st recueilli à la manière ordinaire (§ 407).

opération terminée, le joint de caoutchouc, entre A et D, être enlevé immédiatement pour éviter l'absorption (§ 392), dernière étant ici particulièrement dangereuse, à cause de la ence de l'acide sulfurique concentré dans l'appareil. Le ballon ient du sulfate de protoxyde de manganèse qu'on peut re- llir et purifier (voy. *Sulfate de protoxyde de manganèse*).

93. Par la calcination du chlorate de potasse. — On adapte noyen d'un bouchon percé d'un trou, à une cornue en verre 5 centimètres cubes, un tube à dégagement recourbé deux en forme de Z. Cette cornue doit être choisie en verre peu ble ou *lutée* (§ 249). On dispose l'appareil comme l'indique gure 233 (§ 490).

près avoir introduit dans la cornue 25 grammes de chlorate otasse cristallisé, on la chauffe de manière à provoquer d'abord ısion du sel, puis sa destruction.

n premier lieu, une portion du chlorate de potasse se décom- e en donnant du chlorure de potassium et de l'oxygène ; ce nier se porte en partie sur le chlorate de potasse non altéré, yde et le transforme en perchlorate de potasse :

$$2\,KO,ClO^5 = KCl + 4O + KO,ClO^7.$$

e perchlorate de potasse étant moins fusible que le chlorate, e première phase de la réaction se manifeste par une épais- ement du mélange, épaississement visible seulement lorsqu'on uffe avec précaution. Le feu étant augmenté, le perchlorate otasse entre lui-même en fusion à une température un peu rieure à celle du ramollissement du verre ; il se décompose lors avec rapidité, en dégageant de la chaleur, et la réaction ient en quelque sorte explosive. Il se forme ainsi du chlorure otassium et de l'oxygène :

$$KO,ClO^7 = KCl + 8O.$$

Les deux phases de la décomposition réunies, sont représentées r l'équation

$$KO,ClO^5 = KCl + 6O.$$

Le chlorate de potasse [39 + 35,5 + 48 (6 × 8) = 12
fournit ainsi 48 d'oxygène, soit environ 39 pour 100 de son po
Pour obtenir 1 litre de gaz, soit 1gr,430, il est donc néces
de décomposer un poids de ce sel voisin de 3gr,70 :

$$1^{gr},430 \times \frac{100}{39} = 3,66.$$

Le dégagement tumultueux d'oxygène qui caractérise la fi
l'opération, rend celle-ci difficile à conduire lorsqu'on opère
une quantité un peu notable de chlorate. En grand, elle est
gereuse. Il arrive en effet que le fond de la cornue étant
fortement chauffé que les parties supérieures, se garnit de
rure de potassium liquéfié qui s'échauffe de plus en plus;
chlorate solide, dont la masse est restée attachée aux parois
vées de la cornue, vient à tomber dans ce liquide chaud,
décompose brusquement et détermine l'explosion de l'appa
L'énergie de la réaction s'explique facilement si on consi
qu'elle est *exothermique* ou, autrement dit, que le chlorat
potasse en se changeant en chlorure de potassium et oxyg
dégage 11,1 Calories par équivalent; cette chaleur s'emp
à élever la température de la masse dont elle active la déco
sition.

Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on enlève immédi
ment le bouchon pour éviter l'absorption; finalement, la co
ne contient, si on a chauffé suffisamment, que du chlorur
potassium. Après refroidissement, ce sel peut être dissous
l'eau et purifié (voy. *Chlorure de potassium*).

494. Par le chlorate de potasse et le bioxyde de
ganèse. — Cette méthode est la plus avantageuse pour la
paration de l'oxygène. Elle n'est autre chose que la précéde
régularisée par l'intervention de l'oxyde métallique.

En petit, on opère dans le même appareil que lorsqu'on déc
pose le chlorate de potasse seul. Dans une cornue de 60 c
mètres cubes, on introduit 30 grammes de chlorate de potas
30 grammes de bioxyde de manganèse pulvérisé, en ayant soi
mélanger exactement ces substances.

L'emploi d'une quantité de bioxyde de manganèse beauc
moindre que celle indiquée plus haut, suffirait pour rendre la

décomposition du chlorate, mais les proportions précédentes entent l'avantage de fournir une masse infusible, avec laquelle peut plus arriver que du chlorate de potasse solide, tombe parties hautes de l'appareil, sur le fond de la cornue conte- du chlorure de potassium fondu et surchauffé. L'oxyde mé- que rend la décomposition beaucoup plus régulière, toutefois change pas la réaction au point de vue des phénomènes rifiques, et celle-ci reste toujours exothermique. Il est donc ssaire de surveiller attentivement l'opération et de diminuer u dès qu'elle tend à s'accélérer par trop.

oxygène qui se dégage renferme toujours une certaine pro- ion de chlore. On peut arrêter celui-ci en plaçant entre la ue et le tube à dégagement, un flacon laveur (§ 419) conte- une lessive alcaline.

5. En présence des oxydes de manganèse, la décomposition du chlorate otasse s'effectue à une température beaucoup plus basse que lorsqu'il est — Ce fait est dû à ce que le chlorate de potasse transforme à chaud les es de manganèse en acide permanganique, et que la chaleur décompose ent celui-ci en donnant de l'oxygène et un oxyde inférieur du manga- ce dernier pouvant produire une seconde fois la même réaction, puis une ème fois, etc., il en résulte qu'une quantité limitée d'oxyde peut provo- la décomposition de quantités théoriquement illimitées de chlorate.

e expérience très simple montre la formation et le rôle de l'acide perman- ue dans ces circonstances. Dans une capsule en porcelaine de 5 à 6 cen- res de diamètre, on chauffe au moyen d'un bec de gaz, quelques grammes hlorate de potasse, de manière à le fondre sans le décomposer. Dans le de limpide, on projette un ou deux milligrammes d'un oxyde inférieur ou sel du manganèse, finement pulvérisé. Les oxydes Mn^2O^3 et Mn^3O^4, le sul- et le chlorure de manganèse conviennent surtout pour cette réaction. Au act de ces substances, le chlorate prend immédiatement la belle colora- rouge, caractéristique du permanganate de potasse ; en même temps le gement d'oxygène qui était presque insensible, devient tumultueux et se suit rapidement jusqu'à transformation complète du chlorate en chlorure. ersant le contenu de la capsule sur une plaque de faïence froide, avant que action ne soit terminée, la masse solidifiée montre nettement la coloration e. L'acide permanganique est très instable dans ces conditions de tempé- re, parce qu'il ne trouve pas dans le mélange une quantité de base libre, sante pour le saturer; cela est tellement vrai qu'il suffit, dans l'expérience édente, d'ajouter au mélange en décomposition, un poids de potasse très e, proportionné à celui de l'oxyde de manganèse, pour voir le dégage- — d'oxygène s'arrêter (M. Jungfleisch).

autres oxydes métalliques interviennent d'une manière analogue.

sulte de ce qui précède que l'oxyde de manganèse se régénérant con-

stamment, peut servir indéfiniment pour la préparation qui nous occupe de laver à l'eau chaude le résidu de l'opération, pour que le chlorure sium étant enlevé, l'oxyde insoluble puisse être, après dessiccation, de nouveau. Il y a plus, cet oxyde est préférable à celui qui n'a pas servi : il ne fournit plus les gaz étrangers tels que l'acide carbo l'azote, que la chaleur de la réaction dégage d'un minerai neuf, ch carbonates ou de dérivés nitreux. Pour les mêmes raisons, l'oxyde manganèse, Mn^3O^4, provenant de la décomposition du bioxyde par la (§ 491), doit être préféré au minerai non calciné.

496. L'appareil précédent ne convient plus lorsqu'il s'agit de pré volumes un peu considérables d'oxygène. On se sert alors fréqu au lieu de cornues, des bouteilles en fer fabriquées pour transporter

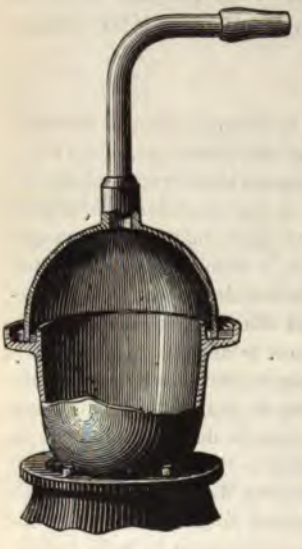


Fig. 236.
Cornue de fonte pour oxygène.

cure. On remplace le bouchon à vis ces bouteilles, par un tube en fer et taraudé à l'une de ses extrémités doit avoir une longueur suffisante malgré sa conductibilité calorifique, de caoutchouc adapté à son extrém et emmenant le gaz au flacon laveu pas détruit par l'action de la chaleur. des bouteilles à mercure n'est c pas sans inconvénients : il a cau sieurs reprises des accidents graves exemple, le tube à dégagement vien struer, le gaz s'accumule et la bou fer se rompt à une pression très é se produit alors une explosion d'au dangereuse que le vase brisé était pl tant.

On évite tout accident fâcheux, p ploi d'une chaudière particulière (fig. 236). Cette chaudière se divise parties : une marmite et un couv marmite présente à son bord supér cavité annulaire, une sorte de rainu laquelle s'appliquent exactement les bords du couvercle. Ce porte à son sommet un long tube à dégagement métallique. Apr introduit dans la marmite le mélange producteur d'oxygène (§ dispose le couvercle au-dessus et on coule dans la rainure du plâtr dans de l'eau, lequel ne tarde pas à faire prise. L'appareil est alors manière à s'opposer à la déperdition du gaz; mais en cas d'obstru tube à dégagement, le lut au plâtre qui ne peut résister très forteme avant que la pression soit devenue dangereuse et le couvercle s soulevé.

Qu'on emploie une bouteille à mercure ou la cornue spéciale, il est nécessaire de donner aux tubes du flacon laveur ainsi qu'à ce flacon lu

nsions un peu fortes; le dégagement gazeux étant toujours rapide dans eils métalliques qui se chauffent facilement et contiennent de grandes de mélange, un passage large doit être ménagé pour l'écoulement roduit. Ce dernier est emmagasiné dans des gazomètres (§ 434 et ou dans des sacs en caoutchouc (§ 438).

Des accidents survenus dans la préparation qui nous rendent utile une dernière recommandation. Il arrive, , que des matières combustibles (poudre de charbon, sulntimoine, etc.) sont substituées ou mélangées par mégarde, yde de manganèse dont elles ont la couleur. Ces matières avec le chlorate de potasse des mélanges explosifs très ux. Quand on se sert de bioxyde de manganèse non encore é, après avoir fait le mélange d'oxyde et de chlorate (§ 494), en prélever une petite quantité, qu'on introduit dans à essai et qu'on chauffe sur un brûleur à gaz de Bunsen : ge normal réagit régulièrement; s'il y a en présence une combustible, cet essai donne lieu à une petite explosion sans danger, mais prévient l'opérateur.

AR LE CHLORURE DE CHAUX. — Le chlorure de chaux du commerce, n mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et de excès, étant additionné d'un quart de son poids de chaux éteinte et u rouge sombre dans un appareil identique à celui indiqué plus haut décomposition du bioxyde de manganèse (§ 491), fournit un dégageoxygène. Il se forme du chlorure de calcium aux dépens de l'hypo- H. Sainte-Claire Deville) :

$$CaO,ClO = CaCl + 2\,O.$$

On réalise la même décomposition à une température up plus basse, en faisant intervenir un oxyde métallique e un rôle analogue à celui du bioxyde de manganèse dans mposition du chlorate de potasse (§ 495).

père dans un ballon d'un litre, muni d'un tube à dégage- t disposé sur un fourneau. On y introduit 500 grammes tion de chlorure de chaux du commerce, puis cinq ou six de solution de chlorure ou d'azotate de cobalt, qui forissitôt un précipité noir. On chauffe. A partir de 70° ou xygène commence à se dégager. Il se produit en abon- une température un peu plus élevée (M. Fleitmann).

L'oxyde de cobalt, précipité par la chaux libre qui existe dans le chlorure de chaux, a été oxydé par l'hypochlorite et transformé en peroxyde noir, qui est fort peu stable : dès 70°, ce peroxyde se dédouble en oxygène et en oxyde inférieur, sur lequel agit une nouvelle proportion d'hypochlorite qui le change de nouveau en peroxyde. Et ainsi de suite. Une trace de composé cobaltique provoque ainsi indéfiniment, le dédoublement de l'hypochlorite en chlorure et oxygène.

D'autres sels métalliques, de nickel notamment, peuvent au besoin remplacer ceux de cobalt.

A la solution de chlorure de chaux qu'emploie l'industrie, on peut substituer une dissolution obtenue en délayant du chlorure de chaux dans l'eau, et décantant la liqueur. Cette dernière peut être enrichie en hypochlorite : pour cela, il suffit d'en faire usage pour épuiser de même une nouvelle dose de chlorure de chaux. La dissolution trouble ainsi obtenue, mousse abondamment quand on la chauffe avec l'oxyde métallique. On évite la sortie de la mousse du ballon en filtrant le liquide, ou plus simplement, en ajoutant un fragment de paraffine.

II. — PROPRIÉTÉS

500. Combustion du phosphore. — Sur l'orifice d'un col droit de 2 litres (fig. 237), on applique un bouchon plat ou *bouchon* suffisamment large pour le recouvrir complètement et portant à son centre une tige en fil de fer A, de longueur telle que son extrémité arrive à 5 ou 6 centimètres au-dessus du fond du flacon. Cette extrémité a été recourbée en un anneau horizontal, pouvant servir de support à une petite coupelle ou capsule en terre cuite. Les choses ainsi préparées, on remplit, sur la cuve à eau, le col droit d'oxygène, on place dans la coupelle un fragment de phosphore blanc de 1 gramme environ, préalablement essoré en le touchant doucement avec du papier de soie, puis, après avoir enflammé le phosphore, on retourne rapidement le col droit conservé sur l'eau et on y introduit la capsule suspendue au bouchon par son support métallique. La combustion du phosphore dans l'oxygène s'effectue aussitôt avec production d'une lumière éblouissante ; elle donne de l'anhydride phosphorique. Ce der-

me d'abondantes fumées blanches, puis s'hydrate en se consant sur les parois humides du verre : on peut déceler sa préce en versant dans le flacon, après la combustion, de la teinture ue de tournesol qui rougit énergiquement et prend la couleur *ure d'oignon.*

501. Combustion du soufre et du charbon. — L'expérience fait de la même manière que pour le phosphore. Le soufre duit une belle flamme bleue et forme de l'acide sulfureux qui git, puis décolore la teinture de tournesol. Le charbon produit gaz acide carbonique, qui donne au même réactif la couleur ge vineux. Avec ce dernier métalloïde, l'expérience se fait ore en attachant verticalement à xtrémité de la tige métallique, un yon de charbon de fusain ou un ndre de charbon de bois ordinaire, lés en pointe à la partie inférieure et gis en un point, par exposition dans e flamme de gaz.

Fig. 237.
Combustions dans l'oxygène.

502. Combustion du fer. — On opère ore à peu près de même pour brûle fer dans l'oxygène. Le métal peut e sous la forme d'un ruban mince me un ressort de montre, ou mieux ore sous celle de fil de clavecin. On réunit en faisceau quatre cinq longueurs de ce fil que l'on tord légèrement en une cordee lâche, avec laquelle on fait une hélice en l'enroulant autour n tube; l'une des extrémités de l'hélice étant fixée au milieu bouchon, l'autre descend jusqu'à quelques centimètres du d du flacon, et porte un fragment d'amadou (fig. 237, B). Avec ressort de montre, on dispose l'expérience de la même maère, après l'avoir déroulé et transformé en hélice. Dans tous les la surface du métal doit être nette et non recouverte d'oxyde. allume l'amadou au moment d'introduire l'hélice de fer dans ygène; sa combustion devient très vive et porte le métal en ct, à une température suffisante pour provoquer sa combn. Le fer brûle en projetant de brillantes étincelles; il se forme en oxyde magnétique, Fe^3O^4, qui fond à la haute tem-

pérature développée et tombe par gouttes au fond du flacon. Ce dernier se brise au contact du corps fondu, si on ne le protège par une couche d'eau que l'oxyde doit traverser en se refroidissant, avant d'atteindre le verre : à cet effet, lorsqu'on remplit le flacon d'oxygène, on y laisse une quantité d'eau suffisante pour former sur le fond, après retournement, une couche de 2 ou 3 centimètres d'épaisseur.

503. Combustion des matières organiques. — L'oxygène brûle énergiquement les matières organiques mises en contact avec lui, à une température élevée. Une allumette qui a brûlé quelque temps et dont un souffle a éteint la flamme, présente dans les parties carbonisées, des points brillants où la combustion se continue sans flamme, des points en ignition. Si, dans cet état, on l'introduit dans une éprouvette garnie d'oxygène, la combustion s'active immédiatement, et l'allumette brûle de nouveau avec une flamme vive. L'expérience, toujours facile, est plus sûre encore quand on remplace l'allumette par des petites baguettes de bois nitré, c'est-à-dire par du bois que l'on a préalablement trempé dans une solution de nitrate de potasse, puis desséché.

Une bougie allumée introduite dans l'oxygène, brûle avec une énergie remarquable. Cette combustion se réalise commodément au moyen d'un fragment de *rat-de-cave* qu'on fixe à l'extrémité d'un fil de fer, par fusion de la cire et refroidissement. Le fil métallique étant ensuite recourbé sur lui-même, il est aisé d'introduire la bougie dans une éprouvette ou dans un col droit pleins d'oxygène (fig. 237, C).

III. — OZONE

504. Préparation. — Sous diverses influences, celles des étincelles électriques, de l'oxydation du phosphore à l'air humide, et surtout de la décharge obscure ou *effluve électrique*, l'oxygène se polymérise et se change en ozone.

Le meilleur moyen à employer pour préparer, non pas de l'ozone pur, qu'on n'a jamais été isolé, mais de l'oxygène aussi fortement chargé d'ozone que possible, consiste à soumettre l'oxygène à l'action de l'effluve électrique, c'est-à-dire à la décharge obscure et froide d'une bobine d'induction. L'appareil de M. Berthelot est, parmi ceux dont on a fait usage dans ce plus simple, le plus commode, et en même temps celui qui fournit les leurs rendements.

consiste (fig. 238) en trois tubes de verre, VV′, CD et AB, de diamètres qu'ils pénètrent les uns dans les autres. Le premier VV′, est une éprou-e à pied dans laquelle on maintient en V le tube CD au moyen d'un chon, et qu'on remplit d'eau aiguisée d'acide sulfurique. Une lame de pla- plongée dans la liqueur acide et suspendue à un fil de platine N qui tra-se le bouchon, fait communiquer ce liquide avec l'un des pôles d'une ne de Ruhmkorff. Le tube CD est fermé à son extrémité inférieure et e deux petits tubes FGD et CRS, lesquels entre et sort l'oxygène qui t subir l'action de l'effluve. Enfin, roisième tube AB est, comme les autres, fermé à sa partie inférieure; énètre presque jusqu'au fond de qu'il ferme exactement en I par odage à l'émeri; il est d'ailleurs pli d'eau aiguisée d'acide sulfu-e dans laquelle baigne un fil de pla- P, qui supporte une lame de même l formant le second pôle de la ine. Lorsque l'appareil fonctionne, ygène est soumis, dans l'espace ulaire compris entre les deux tubes et CD, à l'action de la décharge ure qui se propage entre les deux ses d'eau acidulée. L'oxygène ozoné se dégage en C, attaquant le liège le caoutchouc, il est nécessaire andonner les méthodes ordinaires r relier le tube CD aux appareils s lesquels on emploiera l'ozone : à effet, le tube RS, qui reçoit l'ozone, élargi à son extrémité, et vient en ormer cloche au-dessus du tube CM, qui se termine par une cuvette cir-ire; le joint entre les deux tubes est fait par du mercure.

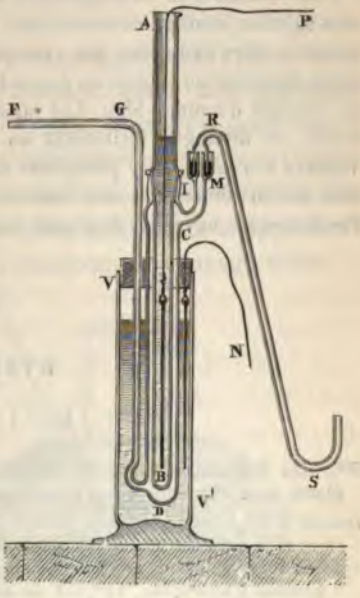


FIG. 238.
Appareil à effluve de M. Berthelot.

a proportion d'ozone contenue dans le gaz sortant de cet appareil, varie e 5 et 10 pour 100, quand on opère à la température normale; elle aug-te considérablement à mesure qu'on fait intervenir une réfrigération plus rgique.

05. PROPRIÉTÉS. — L'oxygène ozoné possède une odeur forte et péné-te, rappelant l'odeur de la marée; cette odeur ne tarde pas à se faire ir dans la pièce où l'on opère. Observé sous une épaisseur d'au moins être, il présente une belle teinte bleue. Il noircit l'argent métallique en dant; il blanchit le sulfure noir de plomb en le transformant en sulfate; nne, dans une solution aqueuse de protoxyde de thallium, un précipité de peroxyde; il transforme le prussiate jaune de potasse en prussiate ge; il décompose l'iodure de potassium en mettant d'abord en liberté de

l'iode qui bleuit l'empois d'amidon, puis il oxyde l'iode lui-même et le change en acide iodique; il cède de l'ozone à l'eau, à l'essence de térébenthine, au toluène; il bleuit la teinture de gaïac.

Les réactions dues à l'oxyde de thallium et à la teinture de gaïac, se réalisent facilement au moyen de lamelles de papier imbibées d'une solution d'oxyde ou de teinture, lamelles qu'on plonge dans le mélange gazeux. Le papier noircit dans le premier cas et bleuit dans le second.

Pour constater la décomposition de l'iodure de potassium, on plonge dans une solution incolore de ce sel, une feuille de papier encollé à l'amidon, de papier à lettre ordinaire, par exemple; ce papier qui, d'ailleurs, se conserve après dessiccation, bleuit au contact de l'ozone, l'iode mis en liberté formant de l'iodure d'amidon bleu. Les vapeurs nitreuses produisant le même phénomène, on distingue facilement un gaz chargé d'ozone d'un gaz chargé de vapeurs nitreuses, en y plongeant un papier de tournesol bleu : l'ozone est sans action sur cette matière colorante, qui passe au rouge sous l'influence des composés oxygénés de l'azote humides.

2.

HYDROGÈNE

Equiv. : H = 1 = 2 *vol.* = *P. atom.*

506. *Gaz* incolore et inodore, signalé par les alchimistes du seizième siècle, et étudié pour la première fois par Cavendish, en 1766.

Densité à 0° et sous la pression $0^m,760$: 0,06926 par rapport à l'air. *Poids du litre* à 0° et sous la pression $0^m,760$: $0^{gr},0895$. Il est le moins dense de tous les gaz et pèse 14,45 fois moins qu'un égal volume d'air. Ce poids donne, pour le volume de 1 gramme d'hydrogène, $11^{lit},173$. Ce dernier volume est souvent pris pour unité dans la mesure des volumes gazeux; d'après cette convention, la molécule d'un composé chimique, réduite en vapeur, occupe normalement 2 volumes, soit $22^{lit},346$.

Solubilité à 0° et sous la pression $0^m,760$: $19^{cc},3$ par litre d'eau.

Indice de réfraction : 1,000138.

Chaleur spécifique sous pression constante et en poids : 3,410.

I. — PRÉPARATION

507. Par l'eau, le zinc et l'acide sulfurique. — Pour préparer une petite quantité de gaz seulement, on se sert d'un flacon en verre de 1 litre F (fig. 239), tubulé à la partie supérieure. A chacune de ses ouvertures, on adapte exactement un bouchon de liège : le bouchon placé en C, est percé d'un trou dans lequel entre exactement un tube à entonnoir SC, dont la inférieure pénètre jusque vers le fond du flacon; le bouch tubulure T porte, adapté de la même manière, un tube

ıt TA, recourbé à angle droit, que l'on relie par un joint de
houc (§ 483) à un autre tube BD recourbé deux fois en
de Z. Ce dernier conduit le gaz qui s'échappe du flacon,
ın vase plein d'eau servant de cuve pneumatique.

place au fond du flacon 50 grammes de zinc grenaillé ou de
aminé, coupé en lamelles suffisamment petites pour tra-
l'orifice C. D'autre part, dans un matras, on verse peu à peu et en agitant, 50 grammes d'acide sulfurique concentré, dans 250 grammes d'eau, et après avoir laissé refroidir le mélange, on introduit dans le flacon tubulé, par le tube à entonnoir, un tiers environ du mélange acide.

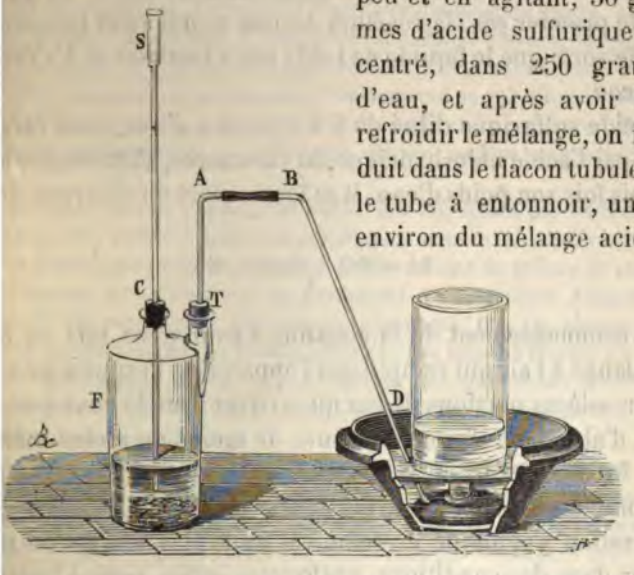


Fig. 239. — Préparation de l'hydrogène.

présence de l'acide sulfurique, le zinc décompose l'eau, se
ɔrme en oxyde de zinc, lequel s'unit à l'acide pour produire
fate de zinc, tandis que l'hydrogène se dégage. La même
ɔn peut encore être interprétée en disant que le métal se
ıe à l'hydrogène de l'acide et le met en liberté :

$$Zn + SO^3,HO = SO^3,ZnO + H.$$

à peu la réaction se ralentit, l'acide libre disparaissant de
eur; on lui rend son intensité en versant dans l'entonnoir S
ɔuvelle quantité d'acide sulfurique dilué. Par des additions
sives et ménagées de ce dernier, il est facile de produire un
ment régulier d'hydrogène. Si le mélange vient à s'échauffer

fortement par une addition trop précipitée d'acide, il est bon de modérer la réaction en plongeant le flacon F dans l'eau froide.

On place quelquefois dans le flacon, avec le zinc, une certaine quantité d'eau, et on ajoute ensuite l'acide sulfurique concentré, par le tube à entonnoir. En opérant ainsi, la chaleur considérable qui se développe dans la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau, s'ajoute à celle qui résulte de l'action du même acide sur le zinc; la masse s'échauffant alors beaucoup plus que dans le premier cas, la réaction devient rapidement tumultueuse, de telle sorte que le liquide ne tarde pas à mousser et à s'échapper du flacon.

L'acide sulfurique dilué de 5 à 6 parties d'eau, peut être remplacé par l'acide chlorhydrique du commerce, additionné de deux ou trois fois son poids d'eau. Il se forme alors du chlorure de zinc :

$$Zn + HCl = ZnCl + H.$$

Au commencement de la réaction, l'hydrogène mis en liberté, se mélange à l'air qui remplissait l'appareil et l'expulse peu à peu. Les premières portions de gaz qui arrivent sur la cuve à eau, sont donc, d'abord très fortement, puis de moins en moins mélangées d'air. On ne doit recueillir l'hydrogène qu'après avoir laissé perdre un volume de gaz égal à plusieurs fois celui du flacon. Cette observation s'applique évidemment toutes les fois qu'on produit un gaz dans des conditions analogues; mais, pour l'hydrogène, elle présente un intérêt tout particulier, cet élément formant avec l'air des mélanges explosibles qui occasionnent fréquemment des accidents (§ 512).

Un équivalent de zinc ou $32^{gr},5$, en se dissolvant, met en liberté un équivalent d'hydrogène ou 1 gramme, soit $11^{lit},173$. Il résulte de là que pour former 1 litre d'hydrogène, il est nécessaire de dissoudre $32,5 : 11,173 = 2^{gr},91$ de zinc.

L'opération terminée, on peut isoler le sulfate de zinc ou le chlorure de zinc produits (voy. *Sulfate de zinc* et *Chlorure de zinc*).

Les mêmes réactions s'effectuent dans des appareils différents quand on veut obtenir un volume d'hydrogène considérable ou un dégagement que l'on interrompt à volonté (§ 398 et suivants).

8. Le zinc chimiquement pur ne donne lieu à aucun dégagement gazeux ble, dans les conditions indiquées plus haut : il se conduit à cet égard ne le zinc amalgamé des piles. Si on verse dans la liqueur une ou deux es d'une solution de sulfate de cuivre, le zinc précipite à sa surface le e à l'état métallique et les deux métaux constituant dès lors un couple ique, le dégagement d'hydrogène s'effectue.

9. *Purification.* — Le gaz que l'on obtient ainsi est pur. Il n'en est pas ême de celui qui se prépare, comme on le fait d'ordinaire, avec le zinc s acides du commerce. Lorsque les réactifs contiennent du soufre, de l'ar-, du phosphore, du carbone, l'hydrogène est mélangé d'hydrogène sulfuré, drogène arsénié, d'hydrogène phosphoré ou d'hydrogènes carbonés divers. dernière impureté est surtout importante quand on substitue au zinc, ce pratique quelquefois, le fer plus ou moins carburé du commerce. Toutes mpuretés communiquent à l'hydrogène, qui est inodore, une odeur très uée.

and on veut avoir de l'hydrogène purifié des impuretés précédentes, on le gaz (§ 419) dans des solutions métalliques convenablement choisies : tate de plomb, par exemple, retient le soufre à l'état de sulfure de plomb, tate d'argent arrête l'arsenic en produisant de l'arséniure d'argent, le orure de mercure sépare l'hydrogène phosphoré, etc. On obtient d'un coup le même résultat, en faisant passer le gaz impur à travers un tube ctaire contenant de la tournure de cuivre. Ces traitements n'enlèvent es hydrogènes carbonés, qui d'ailleurs s'observent fort rarement quand it usage du zinc ordinaire.

méthode de purification la plus simple consiste à faire passer le gaz dans flacons laveurs (§ 419, fig. 208), contenant, le premier une solution con-rée de permanganate de potasse additionnée d'un peu d'acide sulfurique, second la même liqueur fortement alcalinisée par la potasse caustique Schobig). Les deux réactifs précédents oxydent et arrêtent tous les com-s hydrogénés signalés plus haut.

10. Par l'action du sodium sur l'eau. — Les métaux alcalins décom-ent l'eau directement, sans l'intervention d'aucun réactif :

$$2\,HO + Na = NaO,HO + H.$$

suffit de projeter un fragment de sodium dans un vase plein d'eau, pour une réaction très vive se manifeste. La température du sodium s'élève dessus de son point de fusion et le dégagement rapide du gaz qui s'effectue surface de séparation de l'eau et du métal fondu, provoque chez ce der-des phénomènes analogues à ceux qui caractérisent l'état sphéroïdal : un ule de métal, sphérique et brillant, court à la surface de l'eau, diminuant mment de volume par le fait de la réaction. Finalement, le sodium se e remplacé par un petit globule de soude caustique fondue qui, se re-ssant brusquement au contact de l'eau, donne lieu à des projections dange-s. On évite ces dernières en recouvrant le vase d'une lame de verre, quand

la réaction approche de sa fin. Cette précaution serait elle-même u de danger si elle était prise trop tôt ; l'hydrogène s'accumulerait alor vase clos, et formerait avec l'air un mélange détonant, dont la haut rature due à la réaction pourrait provoquer la combustion. Vient-on, e arrêter ou à retarder le mouvement du métal, par exemple en épa l'eau par de la gomme, ou bien en mettant le sodium en contact avec pon de coton ou de papier mouillés, le refroidissement dû à la mas diminue, la température s'élève davantage et l'hydrogène s'enflamm en produisant une petite explosion et en donnant une flamme colorée par la vapeur de sodium.

Quand on fait usage de potassium pour la même expérience, la f de la potasse développant une quantité de chaleur plus grande, le flamme directement lorsqu'on laisse courir le globule métallique sur l

Pour recueillir l'hydrogène ainsi engendré, il suffit de façonner un de toile métallique en forme de cuiller et d'y adapter un fil de fer s ment rigide pour servir de manche. En recouvrant de cette toile cha ment de métal projeté sur l'eau et en l'entraînant au fond du liquide, gène vient sous forme de bulles gagner la surface. On l'y reçoit cloche pleine d'eau.

On fait quelquefois cette expérience en introduisant, sur la cuve à un globule de sodium enveloppé de papier buvard, dans une éprouv versée, pleine de mercure et contenant à sa partie supérieure quelq timètres cubes d'eau. Ce mode opératoire n'est pas sans inconvénient fact du métal très chaud provoquant fréquemment la rupture du ver

Il est indispensable de n'opérer jamais que sur de faibles quantité mettre en contact avec l'eau que des fragments de métal alcalin volume n'excède pas celui d'un pois ; on évite ainsi des explosions dang Une autre précaution n'est pas moins importante. On conserve so sodium dans l'huile de naphte : il s'y recouvre d'un enduit foncé q certaines conditions, a la propriété de détoner au contact de l'ea nécessaire d'enlever cette substance avec une lame tranchante, et d servir que de fragments de métal parfaitement brillants.

511. Par le fer chauffé au rouge et la vapeur d'
On introduit de la tournure de fer ou du fil de fer ro paquets, dans un tube de porcelaine ou de grès réfracta (fig. 240), qu'on remplit jusqu'à 5 ou 6 centimètres de extrémité. A l'une de celles-ci, en B, on adapte au moye bouchon percé d'un trou, un tube à dégagement deux f courbé BD, et à l'autre, un tube droit de 10 ou 12 centi de longueur. On doit avoir soin que les fermetures en A B soient exactes, ce qui nécessite quelques précautions, e ticulier avec les tubes de grès, dont les orifices manquent souvent de régularité. On installe le tube, soit sur une g

soit dans un fourneau à tubes (§ 74, fig. 30), en éloignant ement les bouchons du foyer, et en faisant plonger l'extrémité ieure du tube à dégagement dans une terrine pleine d'eau. xtrémité libre du tube court, adapté en A, on fixe au moyen bouchon percé ou encore d'un joint de caoutchouc, une ue de verre C, de 90 centimètres cubes, dans laquelle on in- uit 60 centimètres cubes d'eau et un petit fragment de char- de bois ou mieux de charbon des cornues à gaz. Enfin on ose au-dessous de la cornue, un fourneau ou un brûleur à gaz uvert d'une toile métallique, en ayant soin de donner à la

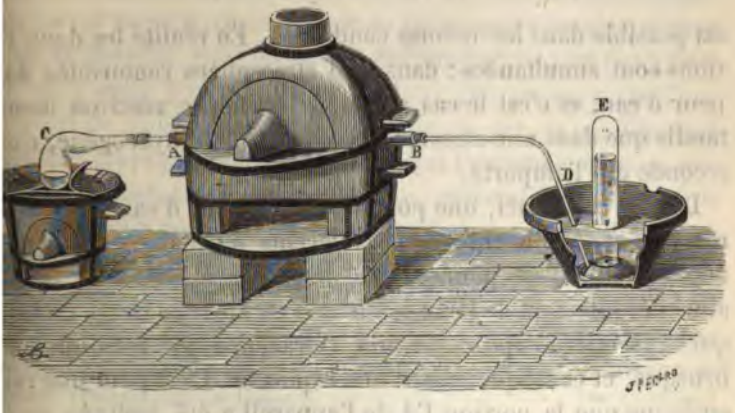


Fig. 240. — Décomposition de l'eau par le fer chauffé au rouge.

ue et au petit tube qui la suit, une inclinaison marquée de rs C. Le tube à dégagement doit avoir au contraire une incli- on en sens opposé et faire écouler dans la terrine tout liquide l pourra contenir.

n chauffe le tube AB jusqu'au rouge, puis on chauffe la cornue n tour, de manière à produire une ébullition de l'eau, lente égulière. Le fragment de charbon ajouté au liquide, facilite coup cette production régulière de vapeur en provoquant 'air qu'il a condensé, la formation des bulles de vapeur, et en échant ainsi toute surchauffe du liquide. La vapeur chasse ord devant elle l'air de l'appareil, puis arrive au contact du ougi sur lequel elle réagit. Il est nécessaire cependant que vapeur ne soit pas trop abondante; elle refroidirait con-

stamment le tube et l'empêcherait d'atteindre la tempéra voulue.

Le fer décompose l'eau, se transforme en oxyde magnét Fe^3O^4, et met en liberté de l'hydrogène :

$$3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H.$$

L'oxyde qui est fixe, reste dans le tube, mais l'hydrogène g se dégage en D, où on le recueille. On verra plus loin que la tion contraire,

$$Fe^3O^4 + 4H = 3Fe + 4HO,$$

est possible dans les mêmes conditions. En réalité les deux tions sont simultanées : dans une atmosphère renouvelée peur d'eau, et c'est le cas actuel, la première réaction do tandis que dans une atmosphère renouvelée d'hydrogène, c seconde qui l'emporte.

Dans le cas actuel, une portion de la vapeur d'eau échapp réaction et se condense dans la terrine ou même dans le dégagement. C'est pourquoi ce dernier a été incliné; on ainsi l'écoulement de l'eau condensée vers le tube rouge de f qui causerait la rupture du tube réfractaire par refroidiss brusque, et conséquemment une explosion. C'est pour une analogue que la portion CA de l'appareil a été inclinée en contraire.

Ces condensations de vapeur d'eau peuvent encore entraîne *absorption*, c'est-à-dire le reflux de l'eau de la cuve pneuma dans l'appareil et la rupture du tube. Le point importa d'obtenir un dégagement de vapeur très régulier, ce qui est avec un brûleur à gaz.

On ajoute souvent à l'appareil un tube de sûreté dest empêcher l'absorption; il consiste en un tube droit, trav une tubulure portée par la cornue à sa partie supérieur plongeant dans l'eau. Il est bon de remarquer que l'usag ce tube fait naître un autre danger : si des rentrées d'air u importantes s'effectuent, elles forment dans l'appareil un mé détonant et produisent une explosion.

On remplace parfois les tubes en terre réfractaire par un c de fusil qui est moins fragile.

II. — PROPRIÉTÉS

512. Combustibilité. — Cette propriété cause des accidents ement fréquents lorsqu'on expérimente avec l'hydrogène, qu'il us a paru nécessaire d'en parler tout d'abord, sauf à faire abs- tion de l'ordre adopté.

L'hydrogène se combine à la moitié de son volume d'oxygène, c dégagement de chaleur et de lumière. Cette combinaison que n désigne sous le nom de *combustion* de l'hydrogène s'effectue quivalents égaux et produit de l'eau.

Dans une éprouvette à gaz (§ 156, fig. 112) de 200 centimètres es, en verre épais, on introduit de l'hydrogène jusqu'aux deux s de la hauteur, puis on achève de remplir avec de l'oxygène; ès avoir agité pour mélanger les deux gaz, on approche l'ori- ouvert de l'éprouvette d'une flamme de gaz, la combinaison fectue et les phénomènes physiques qui l'accompagnent, se ma- estent par une explosion énergique, susceptible de briser le e de verre s'il n'est pas très résistant. Cela est particulièrement raindre quand le mélange des deux gaz, le *gaz tonnant*, a été roduit non pas dans une éprouvette largement ouverte, mais ns un flacon à étroite ouverture; il est alors nécessaire, pour ter la projection des débris de verre, d'entourer le flacon de sieurs épaisseurs de linge.

513. Certains corps poreux, la mousse de platine en particulier, en con- sant à leur surface le mélange tonnant, s'échauffent au point d'enflammer dernier. Pour montrer ce fait, on attache un fragment de mousse de pla- à l'extrémité supérieure d'un fil de platine, maintenu vertical par un sup- à pince. Si l'on abaisse au-dessus de cette mousse de platine, une éprou- e remplie de mélange tonnant, on voit rougir le métal au moment où nêtre dans l'éprouvette, et l'explosion se produit immédiatement après. ans tous les cas, les phénomènes caractéristiques de l'*explosion* sont dus ébranlements produits dans un temps très court : 1° par la dilatation me qu'éprouvent, sous l'influence de la combustion, les gaz et la vapeur u; 2° par la contraction qui suit immédiatement et qui correspond, d'abord efroidissement de la masse gazeuse, puis à la condensation de l'eau, elle prend, à l'état liquide, un très faible volume; 3° par la rentrée d'air opère brusquement après cette condensation.

514. L'hydrogène peut se combiner avec l'oxygène de l'air me il le fait avec l'oxygène pur.

Lorsque, soulevant verticalement une éprouvette remplie d drogène sur la cuve à eau, on approche immédiatement orifice d'une flamme quelconque, le gaz brûle en produisant flamme incolore et en donnant naissance à de la vapeur d' Quand on opère lentement et que l'orifice inférieur de l'ép vette reste béant à l'air pendant quelques secondes, l'hy gène et l'air se mélangent peu à peu à leur surface de contac la combustion commence par une explosion légère. A mesure le mélange de l'hydrogène avec l'air devient plus avancé, explosion est plus intense. Elle atteint son maximum lor le mélange d'hydrogène et d'air contient un volume d'oxy exactement égal à la moitié de celui de l'hydrogène. L'air re mant sensiblement 4 volumes d'azote pour 1 volume d'oxy cette condition correspond à un mélange de 1 volume d'hy gène avec $\frac{1}{2} \times 5 = 2^{vol},5$ d'air. Un semblable mélange intr dans une éprouvette résistante, détone énergiquement; dans des vases d'une solidité insuffisante, il provoque rupture, projette au loin leurs fragments, et peut blesse opérateurs. Ajoutons qu'un excès notable d'air, pas plus excès notable d'hydrogène, n'empêche l'explosion, et cela ju dans des limites assez étendues.

C'est à cette propriété que sont dus les accidents auxquel été fait allusion plus haut. Toutes les fois, en effet, que des langes en proportions très variables d'air et d'hydrogèn trouvent enflammés, une explosion plus ou moins dangereu produit. Or les circonstances dans lesquelles se forment des langes semblables sont nombreuses. Il est nécessaire de citer ticulièrement les suivantes.

Lors de la mise en marche d'un appareil à hydrogène, c se mélange tout d'abord à l'air qui garnissait les vases à l'ori Vient-on à approcher une flamme du tube à dégagement combustion du mélange s'effectue avec explosion et le vase être brisé. Le même accident serait occasionné dans une ép vette, par du gaz hydrogène recueilli prématurément sur la à eau, avant la sortie de l'air du générateur. On ne saurait trop recommander d'attendre l'expulsion complète de l'air appareils à hydrogène avant d'opérer sur ce gaz.

Il y a plus, si on laisse échapper dans l'atmosphère des q

bles d'hydrogène, celui-ci mélangé d'air peut gagner à ine distance un corps en combustion : l'explosion qui a ces circonstances, bien qu'elle ne présente plus comme lentes les causes de dangers dues à la rupture du conte- cependant loin d'être toujours inoffensive.

a combustion de l'hydrogène dans l'air peut être effectuée usquement et d'une ma- ulière.

appareil représenté par 239 (§ 507), si on substi- ube coudé AT, un tube lé à la lampe vers son ex- upérieure, et si, *après ndu l'expulsion complète u flacon*, on allume le jet ui s'échappe par le tube ydrogène brûle avec une ncolore, ou faiblement en jaune par les parti- a liqueur qui se trouvent s sous forme pulvéru- température développée evée. On désignait autre- ppareil sous le nom de *ilosophique*.

Fig. 241. — Harmonica chimique.

uand, au-dessus de la hydrogène ainsi produite, e verticalement un tube ouvert à ses deux ex- d'un diamètre plus gros mme et d'une certaine (fig. 241), de manière à faire pénétrer peu à peu la ivant son axe, le tube entre en vibration et rend un son arfois très intense. Les qualités de ce son varient d'ail- les dimensions et les positions respectives de la flamme . On peut avec plusieurs tubes, obtenir des sons diffé- noyen de ce petit appareil que l'on désigne sous les noms

d'*harmonica chimique* ou d'*orgue philosophique*. Si on int trop rapidement la flamme dans le tube, il arrive fréquen qu'on l'éteint. Le phénomène ne se produit convenablemen dans des positions déterminées, faciles à reconnaître en ab lentement le gros tube ; en dehors de ces dernières, aucun s se fait entendre, ou bien les mouvements gazeux prennet telle intensité qu'ils interrompent la combustion.

517. L'hydrogène est combustible, mais il éteint les co combustion qu'on y plonge. Si, en effet, dans une éprouvett plie d'hydrogène et soulevée vertica (fig. 242), on introduit lentement une fixée à un fil métallique (§ 503), l'hyd mélangé d'air qui occupe l'orifice de l' vette, s'enflamme d'abord, puis la boug nétrant davantage, atteint l'hydrogèn mélangé : elle s'éteint aussitôt. Invers elle se rallume à la flamme de l'hyd quand on l'abaisse pour la sortir de l' vette.

Fig. 242.
Bougie éteinte dans l'hydrogène.

518. Faible densité de l'hydrogè L'hydrogène est le plus léger de tous l Il est particulièrement facile de démontr est beaucoup plus léger que l'air (§ 506)

Ce fait se trouve déjà établi par plusieurs expériences rap plus haut (§ 514 et § 517), dans lesquelles une éprouvette d'hydrogène et ouverte à l'air par le bas, reste garnie de ga bustible, qui ne se mélange à l'air qu'avec une certaine l Quand on en approche une flamme après une ou deux m il se produit encore une explosion. Si, au lieu de mainten fice à la partie inférieure, on retourne la cloche, l'hydrogè léger s'échappe rapidement, et se trouve remplacé dans par de l'air; l'éprouvette peut aussitôt être approché flamme sans qu'il y ait combustion de son contenu.

Il y a plus : la différence des densités est tellement dérable, que l'hydrogène et l'air peuvent se déplacer dans d de dimensions relativement petites, sans se mélanger d'u nière notable. Prenant une éprouvette un peu large et

ydrogène AC, si on la soulève verticalement, qu'on applique sur
orifice celui d'une seconde éprouvette BC, semblable et pleine
ir (fig. 243), de manière que toutes deux soient sur le pro-
gement l'une de l'autre, puis qu'on retourne sans secousses
t l'ensemble, l'hydrogène de la première éprouvette monte
médiatement dans la seconde devenue plus élevée, tandis que
ir, beaucoup plus dense, s'écoule de la seconde éprouvette
ns la première et gagne le fond du système. Après quelques
tants, on peut séparer les deux éprouvettes et
nstater que la seconde est remplie de gaz com-
stible, tandis que la première contient de l'air
lement peu mélangé d'hydrogène qu'on ne
ut l'enflammer.

FIG. 243.
Transvasement de l'hydrogène.

519. La légèreté de l'hydrogène peut encore être mise évidence par un aérostat rempli de ce gaz, qui s'élève ns l'air avec une force ascensionnelle considérable. Plus plement, on constate le même fait en abandonnant dans mosphère des bulles de savon gonflées d'hydrogène. ns ce but, on se sert d'une liqueur préparée de la nière suivante : on dissout à chaud 1gr,5 de savon Marseille, desséché et pulvérisé, dans 100 centimètres es d'eau ; on laisse refroidir 24 heures dans un endroit s, puis on ajoute 30 grammes de sucre. Pour opérer, un appareil à hydrogène fonctionnant lentement et ulièrement, on relie par un tube de caoutchouc peu long, un tube de verre dont l'extrémité, bordée à la lampe, pré- te un diamètre voisin de 1 centimètre : arrêtant un instant le courant eux, soit au moyen d'un robinet interposé, soit en écrasant entre les gts le caoutchouc, on plonge l'orifice du tube de verre dans la liqueur, on le ressort doucement et on rend lentement le passage au gaz. La elle liquide qui fermait le tube, se dilate sous la pression du gaz, et se fle en sphère par un mouvement régulier. Si après avoir dirigé en l'air verture du tube et la bulle qu'elle porte, on donne au tube une faible se- sse perpendiculairement à son axe, la bulle de savon se détache et, plus re que le volume d'air qu'elle déplace, monte dans l'atmosphère.

520. DIFFUSIBILITÉ. — Graham a montré que les gaz traversent les mem- nes et les plaques poreuses, avec des vitesses inversement proportion- les aux racines carrées de leurs densités ; l'hydrogène, qui est le moins se de tous les gaz, est donc le plus diffusible. L'extrême rapidité avec la- elle il traverse les parois poreuses est mise en évidence par les expériences vantes (M. Debray).

un vase cylindrique P (fig. 244, A), en porcelaine dégourdie, tel que

ceux usités comme diaphragmes de piles, on adapte exactement u
que traversent deux tubes : le premier *s* est relié par un robinet
tube de caoutchouc, à un appareil producteur d'hydrogène ; le seco
tube à gaz droit, de 1 mètre de longueur, qui plonge en *t'* dans un
tenant de l'eau colorée par du tournesol ou de l'indigo. On fait
un courant rapide de gaz hydrogène : l'air chassé du vase poreux P,
par *tt'* et traverse le liquide en V. Lorsque l'appareil est plein d
pur, on ferme le robinet d'arrivée *r*. On voit aussitôt l'eau s'élev
70 centimètres de hauteur dans le tube *tt'* ;
l'hydrogène s'est diffusé dans l'atmosphère av
trême rapidité, en traversant la paroi poreu
tandis que l'air n'est rentré dans P, par le mê
qu'avec une grande lenteur. L'ascension du li
manifeste le vide relatif produit dans le vase
ces deux actions inégales et contraires.

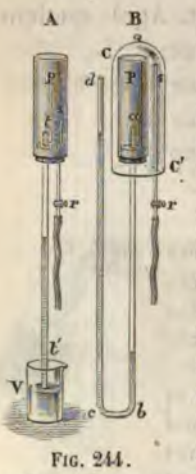


FIG. 244.
Diffusion de l'hydrogène.

L'expérience peut être en quelque sorte
Soit P (fig. 224, B) le vase poreux ; il est
fermé par un bouchon que traverse l'une de
d'un long tube recourbé *abcd*, formant siphon
et contenant de l'eau colorée jusqu'à la mo
hauteur. A côté du vase et parallèlement à lui
un tube *rs* relié par un robinet *r* et un caou
un appareil producteur d'hydrogène. Si l'on r
la fois ce tube et le vase poreux par une cloc
si, ouvrant *r*, on garnit cette cloche d'hydrogè
pénètre rapidement par diffusion dans le va
beaucoup plus rapidement que l'air contenu d
ci ne se diffuse dans l'hydrogène de la cloche,
de la pression à l'intérieur de P, se traduit par un abaissement d
coloré en *ab* et une élévation en *cd*.

Les mêmes appareils peuvent servir à expérimenter avec d'autres
le gaz d'éclairage, par exemple, employé comme il vient d'être dit
drogène, les phénomènes sont déjà beaucoup moins marqués.

521. RÉDUCTION DE L'OXYDE DE CUIVRE PAR L'HYDROG
La production du cuivre métallique par l'action de l'hy
sur l'oxyde de cuivre chauffé, est un bon exemple pour
l'action réductrice exercée par cet élément sur le plu
nombre des oxydes métalliques.

L'appareil dont on se sert pour l'effectuer le plus simp
est composé (fig. 245) d'un générateur à hydrogène F, r
un tube recourbé à angle droit TA, à un tube en verre peu
AB, de 0m,015 de diamètre environ. Ce dernier, de 0m,20 à
longueur, est effilé à la lampe vers son extrémité B ; il est d

ment adapté en A par un bouchon interceptant toute commu-
n avec l'atmosphère. On introduit 3 grammes d'oxyde noir
re dans la partie médiane de ce tube, que l'on dispose sur
lage en fil de fer supporté par des briques. On verse alors
ide sulfurique dilué dans l'appareil, de façon à produire
agement régulier et pas trop rapide de gaz. Lorsqu'aucune
on n'est plus à craindre (§ 514), on place sur la grille et
autour de la portion du tube qui contient
l'oxyde, des charbons bien allumés. La réduc-
tion de l'oxyde commence bientôt et la réac-
tion suivante s'effectue :

$$CuO + H = Cu + HO.$$

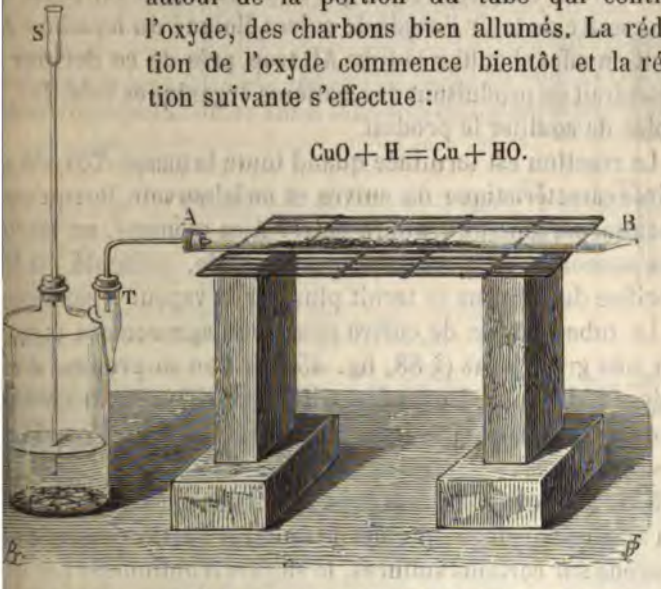


Fig. 245. — Réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.

ne température très élevée, le cuivre réduit s'agglomère
ège l'oxyde restant de l'action de l'hydrogène; de plus
e lui-même se déforme et fond. On ne doit donc pas dépasser
ge sombre.

vapeur d'eau formée se dégage, avec l'hydrogène en excès,
rifice B. Elle se condense dans l'atmosphère sous forme de
et aussi parfois vers l'extrémité B du tube où elle se dépose
ttelettes. Dans ce dernier cas, si l'eau condensée s'écoulait
s parties chaudes du tube, elle déterminerait la rupture de
i. On évite cet accident, d'une part en n'employant pas un
op long, d'autre part en plaçant un ou deux charbons allu-
tre l'oxyde de cuivre et l'orifice B, ce qui évite toute con-

densation. La rupture du tube peut encore être occasionn
manière analogue par le liquide provenant de l'accumulat
le tube coudé TA, des particules liquides entraînées par
gène. On obvie à cet inconvénient en taillant en biseau l'e
inférieure du tube coudé : le liquide retombe goutte à go
le flacon par la pointe du biseau et ne s'accumule pas e
volumineuses qui, remplissant peu à peu toute la largeur
se trouvent chassées vers A par le courant gazeux. Il est
nécessaire de tenir l'oxyde de cuivre éloigné du bouchon
peut en effet chauffer le tube AB trop près de ce dernie
détruirait en produisant des matières organiques volatiles
tibles de souiller le produit.

La réaction est terminée quand toute la masse d'oxyde
teinte caractéristique du cuivre et ne laisse voir, lorsqu'o
aucune parcelle de matière noire. A ce moment, un cor
une soucoupe de porcelaine par exemple, présenté en l
l'orifice du tube, ne se ternit plus par la vapeur d'eau co

Le tube à oxyde de cuivre peut avantageusement être
sur une grille à gaz (§ 88, fig. 45). Si l'on se propose d'
cuivre réduit pur, il est nécessaire de purifier l'hydrogèn
et de le dessécher (§ 429) avant de le faire agir sur l'oxyde

522. Réduction du sulfure d'antimoine par l'hydro
Un appareil analogue permet de montrer l'action exercée p
drogène sur certains sulfures, le sulfure d'antimoine par e
L'hydrogène réduit à chaud l'antimoine à l'état métallique
orme le soufre en hydrogène sulfuré :

$$SbS^3 + 3\,H = Sb + 3\,HS.$$

On opère comme il vient d'être dit pour l'oxyde de cuiv
tefois, à cause des propriétés délétères et de l'odeur dés
de l'hydrogène sulfuré, il est bon de n'employer qu'un c
grammes de sulfure d'antimoine et de placer celui-ci dans
de plus faible diamètre, qu'on réunit en A à l'appareil à hy
par un joint de caoutchouc; enfin on opère sous une ch
à tirage énergique. Le point important est de ne p
chauffer le sulfure d'antimoine : ce composé entre en fus
rouge sombre ; lorsqu'il est fondu, il ne se réduit plus que
ficiellement et l'expérience s'arrête.

gène sulfuré qui se forme est décelé tout d'abord par
. De plus, il noircit énergiquement un papier imbibé
tion d'acétate de plomb ou de sulfate de cuivre, qu'on
l'orifice B par lequel s'échappe le produit de la réaction.
si l'on adapte en B, au moyen d'un joint de caoutchouc,
be de verre coudé à angle droit, et qu'on introduise
ment ce dernier dans des solutions métalliques diverses,
e les réactions caractéristiques de l'hydrogène sulfuré.
dispositif permet également de faire passer les gaz sor-
)pareil, dans une lessive de soude qui arrête l'hydrogène
est dès lors possible de pousser jusqu'au bout la réduc-
certain poids de sulfure, sans être incommodé par le gaz
ngendré.

UCTION DU CHLORURE D'ARGENT PAR L'HYDROGÈNE. — La réduction
d'argent peut également être démontrée de la même manière. Il
u métal libre et de l'acide chlorhydrique :

$$AgCl + H = Ag + HCl.$$

lorhydrique formé communique au gaz qui se dégage une odeur
a s'échappant dans l'atmosphère, il se combine à l'humidité de
ne un hydrate liquide qui se condense et se manifeste par des
ches. Le phénomène est plus marqué encore, si on approche de B
e de verre trempée dans l'amoniaque ; le chlorhydrate d'ammonia-
é est solide et forme un épais nuage blanc. Le même gaz dirigé
r de tournesol bleu, le rougit énergiquement. Enfin, lorsqu'on le
ans des solutions de nitrates d'argent, de plomb ou de protoxyde
il y produit un précipité blanc.

A. — Eau.

: $HO = 9 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $H^2O^2 = H^2O = 18 = 4$ *vol.*

ne : Protoxyde d'hydrogène.

llisable par le froid en se changeant en *glace*, dont la *température de*
é prise comme point 0° des échelles thermométriques centigrade et

0,99988 à l'état liquide, 0,91674 à l'état solide; croissante à partir de 0°,
+ 4°, décroissante irrégulièrement au-dessus. La densité à 4° a été prise

fique supérieure à celle des autres liquides; a été prise comme unité,
étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° la tempé-
kilogramme d'eau; à l'état solide, chaleur spécifique moitié moindre

Chaleur latente de fusion de la glace : 79 calories.

Volatile ; sa *température d'ébullition* sous la pression 0m,760, a été prise pour l de l'échelle thermométrique centigrade, pour le point 80° de l'échelle de F pour le point 212° de l'échelle de Fahrenheit.

Chaleur latente de volatilisation à 100° : 537 calories.

Densité de vapeur ramenée à 0° et à la pression 0m,760 : 0,622 par rapp 9 par rapport à l'hydrogène (d'où *poids de la molécule*, $9 \times 2 = 18$ sous la pression 0m,760, la vapeur d'eau occupe un volume 1696 fois plu le volume d'eau qui lui a donné naissance.

Indice de réfraction (raie D) : 1,33.

I. — EAU DISTILLÉE

525. PRÉPARATION. — L'eau pure est le plus importa les réactifs. On l'obtient par distillation de l'eau de fon

Cette distillation ne doit être effectuée dans un appar latoire en verre, qu'à défaut d'un alambic métallique. cas, il est bon d'ajouter à l'eau à distiller, quelques f de charbon destinés à régulariser l'ébullition. On se l'appareil décrit plus haut (§ 226, fig. 142), en ayant so pas négliger les précautions voulues pour empêcher tou nement du liquide (§ 227).

D'ordinaire, on se sert pour distiller l'eau, d'alambi liques (§ 229, fig. 143), munis de serpentins en étain, s'attaquant dans l'eau pure en présence de l'air. Les salines contenues dans l'eau, restent dans l'alambic : o pas pousser la distillation trop vite, pour éviter les proje les entraînements mécaniques par la vapeur d'eau. On ne non plus la pousser trop loin, pour les mêmes raisons, et d'éviter la décomposition des matières organiques. D'aille bon de distiller de l'eau relativement pure, c'est-à-dire potable. Pendant les premiers temps de la distillation, l' chargée d'acide carbonique et de carbonate d'ammoni laisse perdre les premières portions, quand on veut évite puretés. On ajoute parfois à l'eau qu'on distille un peu chaux qui retient l'acide carbonique ; mais alors l'am des sels ammoniacaux se retrouve libre dans l'eau distill

526. Dans les grands laboratoires, qui consomment beaucoup tillée, on fait usage d'appareils continus, dans lesquels l'eau qui remplacée immédiatement, le niveau étant maintenu constant dans par un système identique à celui indiqué plus haut pour les b

§ 118). De plus, afin d'économiser le combustible, l'eau introduite
ıs la chaudière, est l'eau qui s'est échauffée dans le serpentin en con-
la vapeur, et a pris une température très voisine de 100°. Ce mode
'e ne permet pas, il est vrai, de séparer l'acide carbonique et l'am-
e, mais c'est là un inconvénient sans intérêt dans la plupart des cas.
ıu'un assez grand diamètre soit donné au tube qui emmène la vapeur
audière : il importe, en effet, que la vitesse d'écoulement soit assez
ur éviter les entraînements de liquide pulvérisé. On trouve même
à interposer entre ce tube et la chaudière, un appareil analogue
aux qui composent les colonnes distillatoires employées aujourd'hui
ustrie pour la rectification de l'alcool (§ 239).

CARACTÈRES DE PURETÉ. — L'eau distillée satisfait, lors-
est pure, aux essais suivants.
st incolore et inodore. Évaporée dans une capsule de pla-
le ne laisse pas de résidu (sels, matières dissoutes), même
ant sur 200 centimètres cubes. Elle ne se colore pas par le
rate d'ammoniaque (plomb, cuivre, fer). L'eau de chaux
rouble pas (acide carbonique). Elle ne précipite, même
n certain temps de contact, ni l'azotate d'argent (chlore),
ılate d'ammoniaque (chaux), ni le chlorure de baryum
ulfurique), ni la solution d'iodure double de mercure et
ssium dans la potasse (ammoniaque). Aiguisée d'acide sul
pur et additionnée d'une quantité de permanganate de
convenable pour lui donner
s faible coloration rose, elle
olorée après ébullition (ma-
rganiques et azotites).

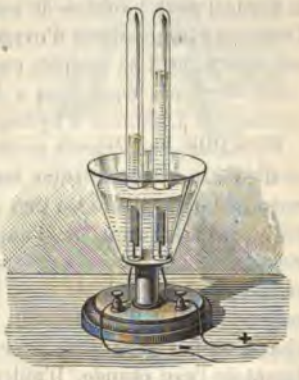


FIG. 246. — Voltamètre.

II. — ANALYSE

AR ÉLECTROLYSE. — La décomposi-
l'eau par le courant d'une pile (Ni-
t Carlisle, 1800), s'effectue au moyen
mètre (fig. 246). Cet instrument
n un vase de verre disposé sur un
n bois, et portant à sa partie infé-
ux petits orifices que traversent des
ıtine : ces derniers sont mastiqués dans les ouvertures, de manière
ınd du vase soit étanche. Ils sont reliés dans l'intérieur du volta-
leux lames de platine verticales, de dimensions égales entre elles.
ase de verre, on place de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, jusqu'à
eur suffisante pour recouvrir de 1 à 2 centimètres les lames de pla

tine. On remplit ensuite d'eau acidulée deux éprouvettes graduées et, l chant l'orifice de chacune d'elles avec le doigt, on la retourne et on pl son ouverture dans le liquide du voltamètre; enlevant alors le doigt la dépose au-dessus de l'une des lames de platine. Ceci fait, par des fi cuivre qu'on fixe à deux bornes qui terminent les fils de platine, on les lames de platine en communication avec les pôles d'une batteri deux ou trois éléments Bunsen, disposés en tension. Le circuit se trouve complet; le courant suit les fils de cuivre et de platine, ainsi que l'eau re conductrice par l'acide sulfurique. A cet effet, il est nécessaire que les é vettes ne reposent pas exactement sur le fond du voltamètre, ce qui pou non pas interrompre le courant, mais du moins augmenter beaucou résistance. L'électrolyse commence immédiatement : l'eau est décomposé l'intermédiaire de l'acide sulfurique, qui donne de l'hydrogène, de l'oxy et de l'anhydride sulfurique; ce dernier, se combinant à l'eau en excès, nère de l'acide hydraté, susceptible de subir de nouveau l'action du cou En somme, l'eau seule disparaît en fournissant de l'hydrogène et de l'oxy Le premier de ces gaz se dégage au pôle négatif (zinc), et le second a positif (charbon); tous deux s'accumulent dans les éprouvettes. On co que le volume de l'hydrogène augmente plus rapidement que celui de gène, et qu'à un moment quelconque le volume occupé par le premi double du volume occupé par le second. On vérifie commodément cette tion en interrompant le courant, c'est-à-dire en détachant l'un des f cuivre de la borne à laquelle il est fixé.

On constate d'ailleurs, que le gaz du pôle négatif est combustible ave flamme pâle, tandis que celui du pôle positif rallume une allumette pré quelques points en ignition (§ 503). Il est donc établi ainsi que l'eau, détruisant, donne de l'hydrogène et de l'oxygène dans le rapport de 2 vo du premier pour 1 volume du second. De plus, 1 gramme d'hydrogène occ 2 volumes et 8 grammes d'oxygène occupant 1 volume, la relation de vo précédente, peut se traduire en disant que l'hydrogène et l'oxygène sont l'eau, combinés équivalent à équivalent, ou encore que 9 grammes contiennent 1 gramme d'hydrogène et 8 grammes d'oxygène.

En réalité, l'expérience ne montre pas précisément la relation simp vient d'être indiquée entre les deux volumes gazeux : la quantité d'ox recueillie est toujours un peu inférieure à la moitié de celle de l'hydr Cela tient à la formation d'une certaine quantité d'ozone et d'acide per rique, S^2O^7 (M. Berthelot); l'ozone étant de l'oxygène condensé, et l'acid sulfurique étant soluble dans l'eau, ces réactions secondaires diminu volume de l'oxygène recueilli. Les composés précédents étant peu sta chaud, on fait disparaître pour la plus grande partie cette erreur, en él lysant de l'eau chaude. D'ailleurs, l'oxygène est plus soluble dans l'ea l'hydrogène.

529. Le voltamètre de M. W. Hofmann (fig. 247) peut être employé tageusement pour la démonstration. Il se compose d'un tube en U, do branches se terminent par des robinets de verre. Entre ses branches et lèlement à elles, un tube droit, portant à son extrémité supérieure un ent

é sur le tube en U, à l'intérieur de la courbure B. De plus, à la ure de chaque branche, un fil de platine, soudé dans le verre , est relié à l'intérieur du tube avec une petite lame de platine trode. Ces deux fils peuvent être mis en communication avec les ile de 2 ou 3 éléments Bunsen. Par l'entonnoir, on verse dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique et, ouvrant successivement les s, on laisse échapper l'air que contenaient les branches du t air se trouvant remplacé par l'eau acidulée qui arrive de l'en- robinets étant ensuite fermés, on fait passer le courant : l'oxy- ge et s'accumule dans une des branches en même temps que se produit dans l'autre; le liquide qu'ils déplacent est refoulé central dans l'entonnoir. En ou- nets, on peut laisser échapper les de nouveau les tubes de liquide, ıcer l'expérience autant de fois convenable.

le faire fonctionner quelque temps complètement rempli et ayant ses rts, avant de recueillir les gaz pour l'eau de la branche positive se ène, ce qui diminue l'erreur dans s volumes signalée plus haut.

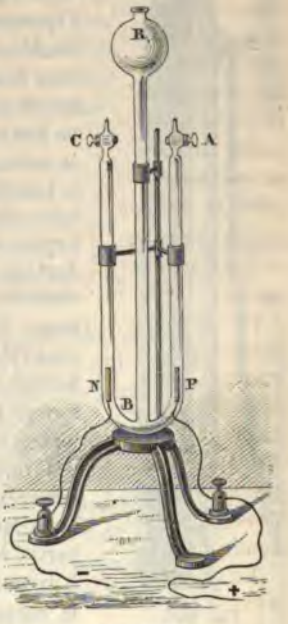


Fig. 247.
Voltamètre de M. W. Hofmann.

III. — SYNTHÈSE

IOYEN DES EUDIOMÈTRES. — On le nom d'eudiomètres des in- rt employés dans l'analyse des erons les plus usités parmi ceux ient dans le cas particulier qui

e de Gay-Lussac. — Il se com- 8) d'une éprouvette *en verre très* 20 centimètres de longueur et de de diamètre intérieur environ. ercé en A et en B de deux petites ar lesquelles pénètrent deux armatures de fer, assez solidement lans le verre pour ne pas être déplacées par une pression énergi- se produire brusquement dans le tube. Ces armatures sont pla- sorte, qu'en les mettant simultanément en communication avec urs d'une bouteille de Leyde chargée, l'étincelle jaillisse entre rieur de l'éprouvette; une chaîne de fer, fixée en B, facilite cette l'orifice S, est adapté un bouchon de liège, traversé suivant son soupape qui s'ouvre de dehors en dedans, mais empêche un contraire du contenu de l'appareil.

Enlevant le bouchon de l'eudiomètre, on remplit celui-ci de mercu éliminant avec soin les bulles d'air qui s'attachent au verre (§ 411), pui plonge dans la cuve à mercure et on le retourne. La surface métallique çue à travers la paroi, doit être nette et brillante. D'autre part, on rem mercure une petite éprouvette à gaz graduée (fig. 218, § 439), et en u sur la cuve à mercure, on y fait passer de 10 à 15 centimètres cubes gène pur et sec (§ 414). On enfonce quelques instants l'éprouvette tout entière, dans la cuve dont elle prend la température et avec le cautions nécessaires en pareil cas (§ 439), on lit ensuite sur la graduat volume exact occupé par l'oxygène. On fait pas gaz dans l'eudiomètre, puis on répète la même tion après avoir introduit par tâtonnement l'éprouvette graduée, un volume d'hydrogène pur double de celui de l'oxygène. On replace sous l cure la soupape S de l'eudiomètre, préalablemen tée dans le métal pour en détacher toute trace d on fait mouvoir le mercure dans l'appareil pour p le mélange des deux gaz.

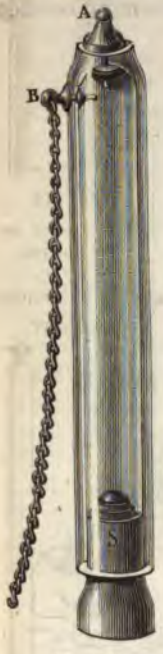


Fig. 248.
Eudiomètre de Gay-Lussac.

Les choses étant ainsi disposées, entre les deux tures de l'eudiomètre, on décharge une boute Leyde, ou on fait éclater l'étincelle d'une bobin duction. L'oxygène et l'hydrogène se combinen explosion. Étant donné le fonctionnement de l pape, les gaz et le mercure ne peuvent s'éc sous l'influence de la dilatation provoquée par l bustion, mais immédiatement après, la vapeu formée se condensant et faisant le vide dans l mètre, la même soupape livre passage au merc s'élève dans le tube. Si les gaz ont été exac mesurés, le mercure remplit entièrement l'ap la surface du métal se trouve seulement ternie partie supérieure, par l'eau condensée sur le L'oxygène et l'hydrogène se sont donc combin le rapport de 1 volume à 2 volumes pour cette eau.

La condition du mesurage exact des g sous des volumes tels que l'un soit le dou l'autre, n'est pas indispensable à réaliser. Il est tout aussi démonstr mélanger l'oxygène et l'hydrogène en des proportions un peu différe celles indiquées par le rapport 1/2, mais déterminées par un me précis. On opère ensuite comme il vient d'être dit, puis on fait dans l'éprouvette graduée le résidu gazeux resté dans l'eudiomètre, e mesure avec les mêmes précautions que précédemment. On trouve a volume égal à celui de l'hydrogène ou de l'oxygène qui avait été emp excès. Si avant de faire ce dernier mesurage, on ne prend pas soin sécher le gaz en le laissant séjourner quelque temps dans une ép contenant un fragment de chlorure de calcium fondu, on trouve un

peu trop fort, le gaz chargé de vapeur d'eau étant plus volumineux que qu'il est sec.

L'eudiomètre de Gay-Lussac, avantageux à beaucoup d'égards, présente l'inconvénient d'exiger de nombreux transvasements sur le mercure, transvasements pendant lesquels les pertes de gaz sont fréquentes.

531. *Eudiomètre de M. Bunsen.* — Toute complication de ce genre disparaît avec l'eudiomètre de M. Bunsen. Cet instrument se compose d'une éprouvette résistante de 40 à 50 centimètres de longueur et $1^{cm},5$ de diamètre intérieur. Elle porte à son extrémité fermée (fig. 249) deux fils de platine, A et B, traversant la paroi de verre qui a été fondue autour d'eux à la lampe d'émailleur, et avec laquelle ils se trouvent ainsi parfaitement soudés. Ces fils remplissent le même office que la double armature de fer de l'eudiomètre de Gay-Lussac. L'appareil ainsi disposé, a été calibré et gradué ; il peut servir à la fois d'appareil à combustion et de mesureur. Il évite par conséquent les transvasements. La dessiccation des gaz y est obtenue, mais avec lenteur, en introduisant une petite balle de coke imbibée d'acide sulfurique fixée à l'extrémité d'un long fil de platine; celui-ci permet de la manœuvrer et de la faire pénétrer jusqu'à la partie supérieure de l'eudiomètre.

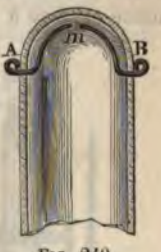


FIG. 249.
Eudiomètre de M. Bunsen.

532. *Eudiomètre de M. Riban.* — Il est préférable, comme l'a indiqué M. Riban, de remplacer les longs fils de platine qui se déplacent et présentent certains inconvénients, par des fils plus courts, tels que B*b* (fig. 250), fondus en boule à leurs extrémités A et B, dépassant à peine la surface du verre, en *a* et *b*, mais placés assez près l'un de l'autre pour permettre le passage de l'étincelle. Ce dispositif laisse régulière la surface intérieure de l'appareil, tandis que les armatures de Gay-Lussac ou de M. Bunsen font saillie et retiennent des bulles de gaz au moment des transvasements. Pour enflammer le mélange gazeux, il est commode, si on fait usage d'une bobine d'induction, de terminer les deux conducteurs par des crochets que l'on fixe à un morceau de liège leur donnant un écartement identique à celui des deux boules de platine; on les met dès lors facilement en contact avec celles-ci. Le bouchon de l'eudiomètre est en liège et traversé par un tube capillaire : ce dernier laisse sortir, puis rentrer le mercure, lors de l'explosion, et amoindrit ainsi le choc que le verre doit supporter.

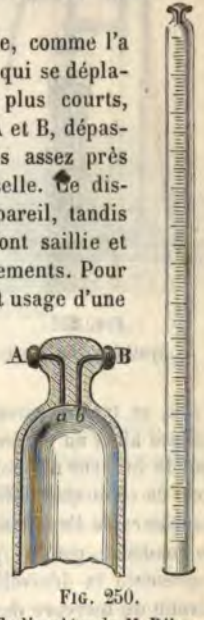


FIG. 250.
Eudiomètre de M. Riban.

533. PAR L'APPAREIL DE M. W. HOFMANN. — Cet instrument de démonstration sert surtout à mettre en évidence le fait que deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène donnent, en se combinant, deux volumes de vapeur d'eau.

Il se compose (fig. 251) d'un tube de verre AB, de 1 mètre de longueur et de 12 à 15 millimètres de diamètre, disposé comme un eudiomètre de M. Bunsen (§ 431), mais ne portant que trois divisions d'égal volume, lesquelles occupent environ 2/3 de la longueur du tube. Ces divisions, pour être visibles de plus loin, peuvent être marquées par 3 anneaux étroits, coupés sur un tube de caoutchouc. Au moyen d'un bouchon percé M′, on fixe ce tube eudiométrique dans un manchon de verre MM′ qui le recouvre entièrement, jusqu'à une certaine distance au-dessous du repère de la 3e division. Un second trou du bouchon donne passage à un tube recourbé une fois T. On remplit de mercure le tube eudiométrique puis, bouchant celui-ci avec le doigt, on retourne tout le système sur une cuve à mercure profonde C et on le fixe solidement au moyen d'un support. On met alors par un caoutchouc le tube T en communication avec une source de vapeur d'eau, soit avec un ballon contenant de l'eau en ébullition. La vapeur pénètre entre le manchon MM′ et l'eudiomètre, puis s'échappe par la partie supérieure quand tout l'appareil se trouve échauffé. On fait alors arriver bulle à bulle dans l'eudiomètre, un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène et on s'arrête lorsque le niveau intérieur du mercure coïncide avec la 3e division. Il est bon d'interrompre un instant le courant gazeux avant d'achever le remplissage et d'attendre, pour ajouter les dernières bulles, que le gaz ait pris la température de la vapeur, c'est-à-dire que son volume reste invariable. Le volume du gaz complété, on mesure la différence qui existe entre les niveaux du mercure dans l'eudiomètre et dans la cuve, puis continuant toujours le courant de vapeur d'eau, on fait passer une étincelle électrique entre les deux pôles de platine : une explosion se produit et la diminution de volume due à la formation de la vapeur d'eau, se traduit aussitôt par une ascension de la colonne mercurielle. On abaisse alors au moyen du support, l'eudiomètre et son enveloppe, jusqu'à ce que la hauteur du mercure dans le tube soit la même au-dessus du niveau dans la cuve que celle mesurée avant l'explosion. Bien que la température intérieure de l'eudiomètre soit un peu au-dessous de 100°, la vapeur d'eau ne se condense pas, sa pression étant inférieure à $0^m,760$ d'une quantité que représente la dénivellation du mercure précitée. On constate ainsi que le niveau du mercure dans l'appareil coïncide avec la 2e division, autrement dit que la vapeur d'eau produite occupe 2 volumes, alors que les gaz générateurs en occupaient 3, dans les mêmes conditions de température et de pression.

FIG. 251.
Synthèse de l'eau.

534. Par combustion de l'hydrogène dans l'air. — Les expé-nces eudiométriques montrent les proportions dans lesquelles xygène et l'hydrogène s'unissent pour former de l'eau ; l'expé-nce suivante permet seulement de constater la formation de au dans la combustion de l'hydrogène, mais elle est d'une alisation facile.

L'appareil (fig. 252) se compose d'un flacon F producteur d'hy-ogène (§ 507), mis en communication par un joint en caout-

Fig. 252. — Synthèse de l'eau.

ouc, avec un flacon laveur L de plus petites dimensions. Ce rnier porte en M, comme tube à dégagement, un tube recourbé ux fois MNP, effilé à la lampe à sa partie supérieure ; on le rnit d'acide sulfurique concentré, jusqu'au tiers de sa hau-ur environ : l'hydrogène qui traversera bulle à bulle ce liquide vide d'eau, se desséchera.

On fait fonctionner l'appareil à hydrogène et, quand tout l'air a été expulsé (§ 514), on enflamme l'hydrogène qui se dégage par le tube effilé. Si au-dessus de cette flamme, on présente une

éprouvette sèche et froide la recouvrant complètement, on voit aussitôt l'éprouvette se garnir de buée : l'eau engendrée par la combustion se condense, en effet, sur le verre froid et ne tarde pas à tomber en gouttelettes. L'expérience prend fin après quelques instants, l'éprouvette s'échauffant peu à peu.

On peut remplacer l'éprouvette par une cloche de plus grandes dimensions, présentant à l'air une surface de refroidissement plus développée : l'eau se condense alors sur les parois et s'écoule vers la partie inférieure, où on peut la recueillir.

535. Par réduction des oxydes métalliques. — La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène (§ 521) peut servir d'exemple. Toutefois, pour que l'expérience soit nettement démonstrative, au point de vue qui nous occupe, il est nécessaire d'interposer en TA (fig. 245), entre le vase producteur d'hydrogène et le tube dans lequel s'opère la réduction, un flacon laveur garni d'acide sulfurique, analogue à celui employé dans l'expérience indiquée ci-dessus (§ 534, fig. 252).

B. — Eau oxygénée.

Équiv. : $HO^2 = 17$. *P. mol.* : $H^2O^4 = H^2O^2 = 34$.

536. *Synonyme* : Bioxyde d'hydrogène.

Liquide incolore, inodore, à saveur métallique, découvert par Thénard en 1818.

Densité : 1,453.

Décomposable spontanément dès 20°; rapidement détruit à l'ébullition. Dégage de la chaleur en se décomposant. Très soluble dans l'eau; soluble dans l'éther.

I. PRÉPARATION

537. Par le bioxyde de baryum et l'acide chlorhydrique. — Lorsqu'on fait réagir du bioxyde de baryum et de l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée (Thénard) :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Le chlorure de baryum reste dans la liqueur avec l'eau oxygénée; sa séparation présente quelques difficultés.

Dans un vase cylindrique, en verre, entouré de glace, on mélange 25 grammes d'acide chlorhydrique pur et 200 centimètres cubes d'eau. D'autre part, on pulvérise 12 grammes de bioxyde de baryum dans un mortier de verre, et on les délaie avec un peu d'eau pour former une pâte claire que l'on introduit peu à peu dans la liqueur acide, en agitant avec une bag verre. Le bioxyde se dissout sans effervescence marquée. On fait alor goutte à goutte dans le mélange toujours agité, de l'acide sulfurique con

nt avec lenteur pour éviter un échauffement sensible : l'acide sul-
lécompose le chlorure de baryum, forme du sulfate de baryte in-
ui se précipite, et régénère l'acide chlorhydrique. On s'arrête lors-
le sulfurique est en léger excès, ce qui se manifeste par un dépôt
le du précipité qui devient floconneux. L'acide chlorhydrique étant
ı libre, on peut répéter une seconde fois le même traitement, puis
ième, et charger ainsi de plus en plus la solution d'eau oxygénée.
ne dernière addition de bioxyde de baryum, on sépare le sulfate de
ar filtration. Quant au chlorure de baryum qui reste après la der-
dition du bioxyde, on en débarrasse la liqueur au moyen du sulfate
: ce dernier sel donne avec lui du sulfate de baryte et du chlorure
, tous deux insolubles et que l'on peut enlever par le filtre. La liqueur
née quelque temps sous une cloche vide d'air et contenant de l'acide
ue, se concentre peu à peu.
duit ainsi obtenu n'est jamais pur; il contient des substances nom-
: silice, alumine, acide phosphorique, etc., provenant du bioxyde de
Pour la plupart des expériences propres à montrer les propriétés de
ygénée, une liqueur chargée de chlorure de baryum peut être em-
ans inconvénients.

Par le bioxyde de baryum et l'acide fluorhydrique. — Si on ajoute
saturation, du bioxyde de baryum pulvérisé et délayé dans un peu
une solution d'acide fluorhydrique diluée et refroidie dans la glace,
me du fluorure de baryum insoluble dans l'eau, et de l'eau oxygénée.
: cette dernière par filtration (Pelouze). Le produit de cette réaction
r que si on a fait usage de bioxyde de baryum pur.
rofluosilicate de baryte étant insoluble dans l'eau, l'acide hydrofluosili-
eut être employé de la même manière que l'acide fluorhydrique.

II. — PROPRIÉTÉS

Décompositions. — Chauffée dans un tube à essai, l'eau oxygénée dé-
e l'oxygène, à une température d'autant plus basse et avec d'autant
abondance qu'elle est plus concentrée. Une allumette en ignition pré-
à l'orifice du tube se rallume aussitôt.
nd on introduit un peu de bioxyde de manganèse pulvérisé, dans de l'eau
née, la même décomposition s'effectue à froid. Le noir de platine, le
on en poudre, l'or, l'argent, le plomb, etc., agissent d'une manière ana-
dans un liquide ne contenant pas un excès notable d'acide.

0. Oxydations. — Un grand nombre d'oxydes métalliques sont peroxydés
ontact de l'eau oxygénée. Si, par exemple, on ajoute à celle-ci de l'eau de
ite, de l'eau de strontiane ou de l'eau de chaux, les protoxydes de baryum,
strontium ou de calcium passent à l'état de bioxydes hydratés qui, étant
solubles, se déposent dans le mélange sous forme de cristaux nacrés.
'eau oxygénée transforme en sulfates incolores ou peu colorés, les sul-

fures noirs de plomb, de cuivre ou de fer; le phénomène est très rapide s des sulfures récemment précipités et humides.

Mélangée avec une solution de bichromate de potasse, additionnée d'a sulfurique et refroidie, elle donne naissance à de l'acide perchromiqu mélange, d'abord jaune rougeâtre, prend une coloration bleue. Celle-ci de plus manifeste si on agite la liqueur avec de l'éther, qui dissout l'acide chromique et vient former à la surface une couche liquide d'un bleu Cette réaction très sensible permet de reconnaître des traces d'eau oxy (Barreswill).

541. Réductions. — L'oxyde d'argent décompose l'eau oxygénée à son action est si brusque qu'il peut y avoir explosion; on ne doit d introduire que peu à la fois dans le liquide. L'argent est réduit à l'é tallique et le bioxyde d'hydrogène passe à l'état de protoxyde :

$$AgO + HO^2 = Ag + HO + 2\,O.$$

Le bioxyde de plomb et le bioxyde de mercure sont réduits de la mè nière, mais moins énergiquement (Thénard).

Une solution étendue de permanganate de potasse, aiguisée d'acid rique, se décolore immédiatement quand on l'additionne d'eau oxygé l'oxygène se dégage en abondance. Le permanganate violet se trouve re dans la liqueur par des sulfates de protoxyde de manganèse et de p dont les solutions sont incolores, l'eau oxygénée et le permanganat réduits simultanément (M. Brodie).

3.

AZOTE

Équiv. : Az = 14 = 2 *vol.* = *P. atom.*

542. *Synonyme :* nitrogène.

Gaz incolore, inodore, isolé dès 1669 par Mayow, distingué comme gaz spé 1772 par Rutherford.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 0,972 par rapport à l'air, 14 par ra l'hydrogène.

Poids du litre à 0° et sous la pression 0m,760 : 1gr,263.

Solubilité à 14° et sous la pression 0m,760 : 15cc,00 dans l'eau et 121cc,66 dans l'

Indice de réfraction : 1,000507.

Chaleur spécifique sous pression constante : en volume 0,2370.

I. — PRÉPARATION

543. Par l'azotite d'ammoniaque. — L'appareil emplo dispose comme celui de la figure 233 (§ 490); il se com

ne cornue en verre de 60 centimètres cubes, au col de laquelle fixe, au moyen d'un bouchon percé, un tube à dégagement x fois recourbé dans des directions contraires. Après avoir oduit dans la cornue 30 grammes d'azotite d'ammoniaque en tion aussi concentrée que possible, on place la cornue sur brûleur à gaz, en la protégeant par une toile métallique, et fait pénétrer le tube à dégagement dans un vase plein d'eau, us un têt à gaz. Avant de rendre l'appareil stable au moyen un support quelconque, on donne au système tout entier une clinaison marquée dans le sens de la cuve à eau, pour éviter que au formée pendant la réaction, en s'écoulant vers la panse de cornue, refroidisse celle-ci brusquement et la brise. On allume gaz : sous l'influence de la chaleur, l'azotite d'ammoniaque se compose en donnant de l'eau et de l'azote :

$$AzO^3,AzH^4O = 2\,H^2O^2 + 2\,Az.$$

L'azote se dégage avec la vapeur d'eau; cette dernière se condense en partie dans le tube et complètement dans la cuve à eau. le recueille à la manière ordinaire (§ 404).

L'azotite d'ammoniaque peut être remplacé par un mélange équivalents égaux d'azotite de potasse (85 grammes) ou d'azotite soude (69 grammes), et de chlorhydrate d'ammoniaque 3gr,5). La réaction est alors la suivante :

$$AzO^3,KO + AzH^4Cl = 2\,H^2O^2 + 2\,Az + KCl.$$

544. Par l'air et le phosphore. — L'air étant un mélange d'azote et oxygène, de nombreux réactifs permettent d'en isoler l'azote en absorbant xygène. Le phosphore est l'un des plus avantageux; en brûlant à l'air, il nit à l'oxygène pour former de l'anhydride phosphorique qui se condense s'hydrate, tandis que l'azote reste libre.

On opère sur une cuve à eau, ou simplement à la surface de l'eau contenue s une terrine ou un cristallisoir; on dépose sur l'eau un bouchon plat, *broche*, faisant l'office de flotteur, et on place sur lui une petite capsule terre cuite, contenant un morceau de phosphore. Ce phosphore a été pé sous l'eau au moyen des ciseaux, puis essoré avec du papier buvard, prenant soin de ne pas l'enflammer par le frottement. On allume le phosre ainsi soutenu à la surface de l'eau, puis on recouvre immédiatement otteur d'une cloche de verre, qu'on maintient de telle façon que ses bords gent dans l'eau et isolent l'air intérieur de l'atmosphère. Le phosphore le en donnant d'abondantes fumées blanches, puis s'éteint lorsque le de la cloche ne contient plus d'oxygène. L'anhydride phosphorique se

condense, s'hydrate et se dissout dans l'eau; l'azote resté dans la cloc tarde pas à reprendre sa limpidité. Passant alors la main sous la cl sans soulever cette dernière, on enlève le flotteur ainsi que la coupelle supporte, et on transvase enfin l'azote dans les récipients où on doit ployer. Il est nécessaire de brûler environ 3 décigrammes de phospho litre d'air.

Une éprouvette large peut au besoin remplacer la cloche. Dans le miers moments de la combustion du phosphore, l'air se dilate par la ch il sort en partie de la cloche qu'il soulève et qu'on doit maintenir ment. Pour cette raison, il est préférable d'employer une cloche de terminée à sa partie supérieure par une tubulure. On place cette cloc dessus du flotteur, tout en faisant reposer ses bords sur le fond du va contient l'eau, mais en interposant une ou deux baguettes de verre qui tiennent un passage libre entre la cloche et la cuve à eau. Introduisa la tubulure ouverte une tige de fer chauffée, on enflamme le phos aussitôt après avoir enlevé la tige de fer, on ferme exactement la tu avec un bouchon. La dilatation de l'air intérieur s'effectue en repouss dehors de la cloche une partie de l'eau que celle-ci contient. La comb terminée et le refroidissement opéré, on peut constater que le volume a diminué d'un cinquième.

Ajoutons que si le bouchon fermant la tubulure, est traversé par un r on peut transvaser très facilement l'azote obtenu. Il suffit de fixer au u un tube de caoutchouc un peu long, et d'enfoncer la cloche dans la eau, pour comprimer le gaz et faire rendre celui-ci, lorsqu'on ouvre le ro au point où aboutit l'extrémité libre du caoutchouc.

L'azote ainsi obtenu contient des vapeurs de phosphore qui ne se densent que très lentement, mais que l'on peut enlever en faisant passe la cloche quelques bulles de chlore : il se forme du chlorure de phos qui réagit sur l'eau et disparaît. Quant au chlore en excès, on l'élim agitant le gaz avec de l'eau rendue alcaline par la potasse.

545. Par l'air et le cuivre chauffé au rouge. — L'oxy de l'air peut être absorbé par le cuivre métallique chauff rouge sombre.

L'appareil dont on fait usage pour cette absorption consist sentiellement (fig. 253) en un tube de verre peu fusible o grès AB, que l'on remplit de tournure de cuivre jusqu'à quel centimètres des extrémités, et que l'on place sur une grille ou sur un fourneau à tubes, après avoir adapté à l'un de ses fices un tube à dégagement *mn*, aboutissant à une cuve à D'autre part, on dispose un flacon F, de grandes dimensions, tant un bouchon percé de deux trous que traversent un long à entonnoir S*t* et un tube recourbé une fois : le premier pén jusqu'au fond du flacon; le second ne dépasse que fort pe

ıce inférieure du bouchon, et est relié par un joint de caout-
c avec un flacon laveur F′, garni d'acide sulfurique con-
é. Le tube de sortie du flacon laveur est relié en A par un
hon percé, au tube en grès contenant le cuivre.
commence par porter ce dernier au rouge sombre, puis on
e dans l'entonnoir S, un mince filet d'eau dont on règle
ulement par un robinet : l'eau tombe dans le flacon, com-
e l'air qu'il renferme et chasse cet air vers le flacon laveur
se dessèche, puis vers le cuivre. Le métal s'oxydant prom-
ent, si l'écoulement de l'eau, et par suite celui de l'air, n'est
rop rapide, le gaz qui s'échappe en *p* sur la cuve à eau est
ızote presque pur. Il est souillé seulement du peu d'acide
ɔnique qui était renfermé dans l'air employé.

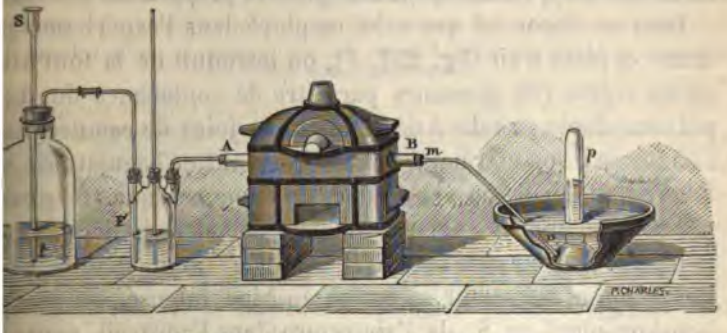


Fig. 253. — Préparation de l'azote.

ɛst indispensable que le cuivre ne soit pas chargé de matières
ıiques ; celles-ci donneraient, au rouge, des dérivés pyrogénés
ıx qui souilleraient l'azote. Pour avoir de l'azote tout à fait
il est même nécessaire de purifier le cuivre de toute trace
atières organiques : à cet effet, on commence par le chauffer
uge et par faire passer sur lui, ainsi que cela vient d'être dit,
ɔurant d'air rapide : on brûle ainsi toutes les substances orga-
es, mais en même temps on oxyde superficiellement le métal.
be AB étant plein d'air désoxygéné par le cuivre, on remplace
acons F et F′ par un appareil producteur d'hydrogène pur
c (§ 507), et on effectue la réduction de l'oxyde de cuivre
'hydrogène (§ 521). Après refroidissement, le tube AB con-
du cuivre purifié et peut servir comme il a été dit plus haut.
ıterposant entre le flacon F et le flacon F′, un second flacon

laveur, semblable à F' et contenant une solution de pot
arrête l'acide carbonique.

Le vase F peut être remplacé par tout autre appareil
tible de fournir un courant d'air régulier, et notammen
gazomètre rempli d'air (§ 467) ou, ce qui permet de ren
périence continue jusqu'à oxydation complète du cuivre,
trompe soufflante (§ 465).

546. Par l'air, le cuivre et l'ammoniaque. — A
cuivre absorbe l'oxygène de l'air si on fait interven
moniaque. L'oxydation est alors rapide et il se forme une
ammoniacale de bioxyde de cuivre, fortement colorée e
tenant en dissolution d'autres substances en petite quantité
de Schweizer); ce fait est utilisé pour la préparation de

Dans un flacon tel que celui employé dans l'expérien
dente et plein d'air (fig. 253, F), on introduit de la tou
cuivre légère (20 grammes par litre de contenance du
puis on adapte au tube à dégagement un joint de caoutc
l'on ferme à son extrémité par un fragment de baguette
Par l'entonnoir S, on verse alors de l'ammoniaque (20
par litre) et on bouche en S avec un bouchon de liège.
le flacon. La tournure de cuivre imbibée d'ammoniaque
l'oxygène, et la liqueur se colore en bleu intense. On s
bouchon placé en S, de l'air rentre dans l'appareil, re
l'oxygène disparu; on répète plusieurs fois cette man
les agitations, jusqu'à ce que l'absorption cesse de se pro
laisse le gaz en contact pendant quelque temps encore pou
la réaction, et il ne reste plus qu'à recueillir l'azote cont
le flacon. A cet effet, remplaçant dans le joint de caoutc
baguette de verre par un tube à dégagement qui se re
cuve à eau, ce qui constitue une disposition analogue
l'appareil à hydrogène (fig. 239, § 507), on verse peu
l'eau dans le flacon par le tube à entonnoir; ce liquid
l'azote qui s'échappe par le tube à dégagement. L'éc
de l'eau doit être régulier et lent, sinon le tube à
forme trompe, et l'eau entraîne dans l'appareil de l'air
souiller l'azote. On évite les accidents de ce genre, en c
le tube à entonnoir de diamètre un peu large, et en l'e
partie inférieure.

gaz est chargé de vapeurs ammoniacales qui se dissolvent l'eau de la cuve alors qu'on le transvase. On peut le purifier plètement en l'agitant avec de l'eau acidulée, ou en le diri- à travers un flacon laveur contenant le même réactif.

II. — PROPRIÉTÉS

7. L'azote n'*entretient pas la combustion* : si dans une uvette pleine d'azote, on introduit une bougie fixée à un fil r (§ 503) et allumée, cette bougie s'éteint immédiatement. and dans un vase contenant de l'azote, on verse de l'eau de x et qu'on agite, la liqueur reste limpide. Cette réaction et de distinguer facilement l'azote de l'acide carbonique, vec lequel la propriété précédente pourrait parfois le faire ndre.

A. — Air atmosphérique.

élange gazeux. Composition sensiblement constante, abstraction faite de 4 ou illièmes de vapeur d'eau, d'acide carbonique, d'ammoniaque, de composés ux, etc. : oxygène 20,93 et azote 79,07, en volumes; oxygène 23 et azote 77, oids.

é à 0° et sous la pression $0^m,760$ prise comme unité dans la mesure de la den- des gaz.

u litre à 0° et sous la pression $0^m,760$: $1^{gr},2932$. Dans les mêmes conditions empérature et de pression, son poids est 773,28 fois plus faible que celui d'un ne égal d'eau distillée.

ce réfraction : 1,000294.

ent de dilatation : 0,003665.

spécifique en volume et sous pression constante : 0,23741.

ANALYSE

PAR LE PHOSPHORE A FROID. — Dans une éprouvette graduée, re- e sur le mercure, on fait entrer un certain volume d'air. Le tout ayant aintenu pendant quelque temps plongé dans le mercure pour donner au température de la cuve, on soulève verticalement l'éprouvette, en la avec une pince en bois pour éviter l'échauffement dû à la main, jusqu'à le niveau soit le même à l'intérieur et à l'extérieur; on lit alors sur duation, la division qui correspond à ce niveau. Le volume d'air étant déterminé, on introduit dans l'éprouvette un petit cylindre de phos- que, pour plus de commodité, on a fixé à l'extrémité d'un fil de fer. Le e ayant été préalablement essoré avec du papier buvard, on le fait er dans la partie de l'appareil occupée par le gaz, puis on abandonne ience à elle-même. Le métalloïde s'oxyde lentement en donnant des

acides phosphoreux et phosphorique, et le volume du gaz dimi
douze heures, l'absorption de l'oxygène est complète. On enlève d
bâton de phosphore au moyen du fil métallique, et on mesure
gazeux en prenant les mêmes précautions que précédemment.
que la diminution de volume due à la disparition de l'oxygène, e
ment égale à 1/5 du volume mesuré en premier lieu, et par conséq
résidu d'azote occupe les 4/5 de ce même volume primitif.

La même expérience peut être faite sur l'eau, mais elle est
exacte à cause de la solubilité de l'azote et de l'oxygène dans ce

550. Par le phosphore a chaud. — L'expérience précédente
exige beaucoup de temps; on l'effectue plus rapidement en opéra

Après avoir mesuré exactement, comme il vient d'être dit, un
lume d'air, on le transvase sur la cuve à mercure dans une p
courbe préalablement remplie de mercure (§ 411). On fait ensuite pé
le tube un très petit fragment de phosphore essoré. En manœuvr
nablement l'appare
bouché avec le doi
passer le phosphor
petite cavité pratiq
partie supérieure d
et on transporte cet
après l'avoir redres
verre à pied conten
cure. On chauffe a
ment la partie rec
la flamme d'une lam
(fig. 254) : le phos
flamme et, sous l'inf
chaleur, se volatilis
ce qui assure la co
sorption de l'oxyg

Fig. 254. — Analyse de l'air.

qu'une flamme pâle a parcouru toute la partie occupée par le
gène a disparu. On laisse refroidir et on fait passer de nou
les précautions voulues, le résidu gazeux dans l'éprouvette grad
le mesure.

On ne saurait trop recommander de ne pas tenir avec les mains
alcool : la rupture de la cloche est quelquefois causée par la com
phosphore et ce dernier tombe alors sur les mains de l'opérateur,
gravement. On place la lampe à alcool sur une pelle à feu en tôle,
par le manche, et on agite doucement la flamme au-dessous de
pour la chauffer régulièrement; si le verre est brisé, le phosph
sur la pelle.

La même expérience peut être faite sur la cuve à eau.

551. Par le pyrogallol et la soude. — Le pyrogallol, phéno
vent désigné sous le nom incorrect d'acide pyrogallique, a la

u'il est en solution alcaline, d'absorber énergiquement l'oxygène libre
ig). Cette propriété est utilisée dans l'analyse de l'air.
ant donné un volume d'air mesuré comme il a été dit (§ 549), et trans-
dans une éprouvette ordinaire sur le mercure, on fait passer dans cette
ivette quelques centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide
allique. Pour cela, on peut se servir d'un petit tube bouché à l'une de
xtrémités : on le remplit exactement avec la solution, on le ferme avec
gt, on l'introduit dans le mercure en le retournant et en plaçant son orifice
celui de l'éprouvette et on enlève le doigt. La solution chassée du tube
e mercure, passe dans l'éprouvette et vient former une couche liquide
le métal et l'air. On enlève aussitôt le petit tube bouché. On fait passer
le dans l'éprouvette un morceau de soude (ou de potasse) caustique.
li se dissout dans la solution de pyrogallol et celle-ci, rendue alcaline,
be immédiatement l'oxygène en se colorant fortement en brun. On par-
absorption en agitant pendant quelque temps.
partie délicate de l'opération consiste à faire passer de nouveau le gaz
l'éprouvette graduée, sans y introduire en même temps la solution alca-
On y arrive en transvasant plusieurs fois avec rapidité le gaz dans des
vettes sèches : la liqueur s'attache aux parois de verre et s'écoule plus
nent que le gaz; on isole celui-ci par deux ou trois transvasements
ssifs.
ne doit pas opérer l'absorption dans le vase mesureur : on ne pourrait,
et, tenir un compte exact de la diminution de pression due à la colonne
actif et d'ailleurs la capillarité modifie la forme du ménisque selon qu'il
d'une surface d'eau ou d'une surface de mercure.
pipette à gaz de Doyère (§ 415) permet de réaliser plus commodément la
expérience. Non seulement elle est très commode pour transvaser le
t le séparer du réactif, mais elle donne encore un moyen facile de
re le gaz dans l'éprouvette graduée, de faire passer avec lui dans la
une solution de pyrogallate alcalin préalablement introduite à la partie
ieure d'une éprouvette renversée sur le mercure, d'agiter le mélange
parfaire la réaction, et de renvoyer le gaz dans l'éprouvette graduée
chasser le réactif avec lui. En un mot, elle sert aussi à opérer la réaction.

52. La même expérience peut être faite plus simplement et
'eau, dans un but de démonstration.
n prend un tube de verre cylindrique de 40 ou 50 centimètres
ongueur, fermé à l'une de ses extrémités. On y introduit quel-
centimètres cubes de solution pyrogallique et, après l'avoir
ché avec le pouce, on le maintient vertical, l'orifice tourné
le bas. Avec une étiquette gommée ou mieux avec un anneau
aoutchouc que l'on fait glisser sur le tube, on marque le ni-
du liquide dans l'intérieur. Enfonçant alors dans une cuve
u, la main et le bas du tube jusqu'au point marqué, on prend
autre main un fragment de soude caustique, et on le fait péné-

trer rapidement dans le tube en déplaçant un peu, pend
instant très court, le pouce qui tient celui-ci fermé. Si le t
ment a été rapide, la solution pyrogallique est restée p
tout entière dans l'appareil. On agite le tube tenu soli
fermé, l'oxygène s'absorbe et la liqueur brunit; après q
moments, la réaction étant terminée, on ouvre le tube so
qui y pénètre et prend la place de l'oxygène absorbé. O
quelque temps le tube ouvert dans la cuve : la solution a
qui est dense, tombe au fond de la cuve et est remplacée
l'eau pure. On constate alors, en faisant coïncider les ni
l'intérieur et à l'extérieur, que le volume a diminué d'un
d'un cinquième.

553. Par l'eudiomètre. — On introduit dans un eudiomètre
§ 532) placé sur le mercure, un volume d'air que l'on mesure exact
prenant les précautions qui ont déjà été indiquées, soit 10 centimètr
On introduit ensuite dans le même appareil, un certain volume d'h
pur, ce volume étant quelconque, mais presque égal à celui de l'air
alors la lecture du volume des deux gaz, soit 18 centimètres cubes;
rence entre les deux volumes mesurés, donne le volume exact de l'h
soit 8 centimètres cubes. Après mélange par agitation, on fait passer
électrique, l'oxygène s'unit à un volume d'hydrogène double du sien et
l'eau qui se condense; le mercure monte aussitôt dans l'eudiomètre
sure le volume du résidu gazeux, on trouve $11^{cc},7$ environ. La di
de volume due à la formation de l'eau est donc $6^{cc},3$. Le gaz disparu
exactement 1/3 d'oxygène, d'après la composition de l'eau, la quanti
gène renfermée dans les 10 centimètres cubes d'air était 6,3 : 3
soit 21 pour 100.

554. *Eudiomètre de M. W. Hoffmann.* — Cet instrument sert e
ment pour la démonstration. Il consiste (fig. 255) en un tube résistant
forme d'U, dont chaque branche a une longueur de 60 centimètres e
mètre de 15 millimètres environ. La branche AB se termine en A p
binet de verre de forme spéciale, dans le voisinage duquel se trouvent
de platine, disposés comme ceux de l'eudiomètre de M. Bunsen (fig. 24
de plus cette branche est graduée à partir de A. La seconde branch
ouverte en C; vers le bas, dans le voisinage de la courbure, elle port
binet de verre R, soudé à la lampe. Tout l'appareil est maintenu
position verticale par un support métallique. La clef du robinet fixé
termine à l'extrémité T opposée à la poignée P, par un ajutage pou
caoutchouc; elle est percée d'un canal coudé qui met cet ajutage en
nication soit avec l'eudiomètre E, soit avec la seconde voie V du rob

Pour analyser l'air, par le robinet A, on met l'eudiomètre en comm
vec l'atmosphère, et on verse du mercure par l'ouverture C, que l'on

entonnoir; le métal chasse l'air de la branche AB, et s'élève peu à peu l'appareil. On cesse de verser quand il ne reste plus en AB que 15 à entimètres cubes d'air. On ouvre alors légèrement le robinet R et on écouler lentement le mercure jusqu'à ce que le ménisque de la branche oïncide exactement avec la division marquée 20 centimètres cubes, et rme immédiatement le robinet d'écoulement du mercure R. On ferme ite le robinet A. Les 20 centimètres cubes d'air contenus en AB, sont à ession atmosphérique, le niveau étant le même dans les deux branches. un tube de caoutchouc, on met l'ajutage T en communication avec ppareil producteur d'hydrogène, avoir tourné la clef du robinet manière à diriger vers V le gaz ant de T. On laisse perdre pen- quelque temps l'hydrogène qui appe en T, entraînant l'air du de caoutchouc et du robinet. trace d'air étant expulsée, on le la clef en sens contraire et on e l'hydrogène pur dans l'eudio- e. En même temps, on livre pas- au mercure en R, et on laisse ler ce métal en maintenant ainsi iveaux à peu près sur un même horizontal dans les deux bran- . Sans cette précaution, les gaz omprimeraient en A, le niveau ercure s'élèverait en BC et l'écou- nt de l'hydrogène s'arrêterait. qu'on a introduit environ 20 cen- tres cubes d'hydrogène, on ferme robinets A et R, on enlève le tchouc fixé à la tubulure T, puis établit l'égalité de niveau du cure dans les deux branches.

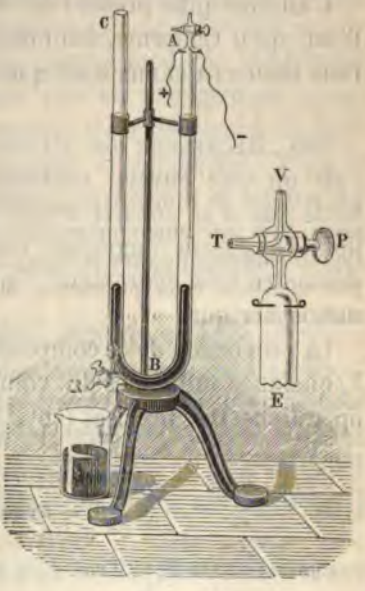


FIG. 255.
Eudiomètre de M. W. Hofmann.

lit alors le volume gazeux total, soit 38 centimètres cubes, et on conclut le volume exact de l'hydrogène ajouté, soit 18 centimètres s.

ant de faire agir l'étincelle, dans le but de modérer l'action mécanique explosion, on laisse écouler en R une partie du mercure de la branche BC, ui permet de produire la combustion des gaz sous une pression amoindrie, on ferme l'orifice C avec un bouchon de liège. On fait alors passer l'étin- . Après refroidissement et condensation de la vapeur d'eau, le niveau du cure s'est élevé dans la branche AB. On ouvre l'orifice C et on y verse du cure jusqu'à rétablissement du niveau dans les deux branches. Il ne reste qu'à lire le volume occupé par le résidu, soit $25^{cc},4$. Le gaz disparu, gaz posé de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, occupait donc 6; le tiers de cette quantité représente le volume de l'oxygène, soit $4^{cc},2$,

existant dans les 20 centimètres cubes d'air analysé. Ce résultat correspond à 21 pour 100.

555. Recherche de la vapeur d'eau. — On démontre la présence de la vapeur d'eau dans l'atmosphère, en exposant à l'air un vase de métal ou de verre contenant un mélange réfrigérant; l'eau se condense à la surface du vase et même se change en glace si l'abaissement de température est suffisant.

L'analyse plus précise de l'air au point de vue de la vapeur d'eau qu'il renferme, fait l'objet de l'*hygrométrie*. Nous renverrons sur ce sujet aux traités de physique.

556. Recherche de l'acide carbonique. — Si on expose à l'air un vase ouvert, contenant de l'eau de chaux, celle-ci ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule de carbonate de chaux dont l'épaisseur augmente constamment et dont la formation démontre très clairement l'intervention de l'acide carbonique atmosphérique.

La proportion de ce composé n'étant presque jamais supérieure à quelques millièmes du volume de l'air, son dosage exige des opérations très précises (voy. *Analyse des gaz*).

B. — Protoxyde d'azote.

Équiv. : $AzO = 22 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $Az^2O^2 = Az^2O = 44 = 4$ vol.

557. *Synonymes :* Oxyde azoteux, gaz hilarant, anhydride hypoazoteux.

Gaz incolore, découvert par Priestley en 1776.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 1,5269 par rapport à l'air ; 22 par rapport à l'hydrogène. *Poids du litre* à 0° et sous la pression 0m,760 : 1gr,98.

Liquéfié, bout à — 88°.

Solubilité à 10° et sous la pression 0m,760 : 919cc,6 par litre d'eau ; 3540cc,8 par litre d'alcool.

558. Préparation par l'azotate d'ammoniaque. — Dans une cornue de verre de 125 centimètres cubes, on introduit 40 grammes d'azotate d'ammoniaque cristallisé, et on dispose l'appareil comme le représente la figure 233 (§ 490), en ne négligeant pas de donner à tout le système une inclinaison dans le sens de l'eau. On chauffe doucement; entre 190° et 200°, l'azotate

niaque fond, puis, vers 210°, il se décompose en donnant de vapeur d'eau et du protoxyde d'azote:

$$AzO^5, AzH^4O = 4\,HO + 2\,AzO.$$

La décomposition s'effectue ainsi jusque vers 300°. A une pérature plus élevée encore, et surtout par un échauffement sque, la décomposition se fait d'une autre manière : le protoxyde zote et l'eau sont alors accompagnés d'azote, de bioxyde d'azote, cide hypoazotique et même d'oxygène. Il est donc fort impor- t de provoquer, par l'action d'une chaleur modérée, la première omposition; celle-ci se traduit par un dégagement gazeux ulier et peu rapide. Le plus souvent, il est nécessaire de dimi- r le feu lorsque la décomposition a commencé. Tous les duits de la réaction étant volatils, la cornue se trouve vide sque l'opération est terminée. Un peu avant, on doit sortir l'eau le tube à dégagement, pour éviter l'absorption consé- ive.

'eau formée se condense en partie dans le col de la cornue et s le tube à dégagement, complètement dans la cuve à eau sur uelle on recueille le protoxyde d'azote. Ce gaz étant soluble s son volume d'eau froide, on éprouve, en le recueillant sur iquide, une certaine perte qu'on peut éviter en opérant sur le cure, ou plus simplement en portant vers 40° l'eau de la e.

es décompositions de l'azotate d'ammoniaque s'effectuant avec agement de chaleur, et par suite s'activant spontanément, il difficile d'éviter complètement les réactions secondaires signa- s plus haut; si on voulait avoir du protoxyde d'azote purifié, il ait nécessaire de faire passer le gaz, avant de le recueillir, dans ux flacons laveurs, contenant l'un de la potasse et l'autre du sul- de fer : ces deux réactifs détruisent et arrêtent les composés l'azote plus oxygénés que le protoxyde.

559. On peut préparer, au moment même de son emploi, l'*azo- e d'ammoniaque* à décomposer. A cet effet, à 30 grammes cide azotique du commerce (22 centimètres cubes), on ajoute ux volumes d'eau (44 centimètres cubes), et on verse peu à peu s le mélange, de l'ammoniaque du commerce jusqu'à neutra- lion; ce point est atteint lorsqu'en touchant avec une baguette

imbibée de la liqueur, un papier de tournesol rougi, celui-ci est légèrement ramené au bleu. Un petit excès d'ammoniaque serait d'ailleurs sans inconvénient. Si on néglige de diluer l'acide, la réaction est assez violente pour volatiliser une grande partie de l'ammoniaque et occasionner des projections. Il est même avantageux de refroidir pendant la neutralisation.

On chauffe la liqueur neutre dans une capsule de porcelaine, et on l'évapore jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface. On introduit immédiatement le produit liquide dans la cornue que l'on a préalablement échauffée pour éviter sa rupture. On opère ensuite comme il a été dit (§ 558), en observant cependant de chauffer d'une manière soutenue pendant les premiers moments, alors que l'eau mélangée au sel achève de se volatiliser; sans cette précaution, une absorption causée par la condensation de la vapeur d'eau, serait à craindre.

Il est dans tous les cas plus sûr de chauffer le sel dans la capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'un thermomètre qu'on y plonge marque 180°, et de laisser refroidir. La masse cristallise par refroidissement. On la divise et on l'introduit dans la cornue.

560. Action comburante. — Le protoxyde d'azote oxyde certains éléments et entretient les combustions presque aussi bien que l'oxygène pur. Cela est dû, non seulement à ce qu'il renferme plus du tiers de son poids d'oxygène, mais aussi à ce que sa décomposition s'effectue avec dégagement de chaleur (+18 Calories pour 1 molécule).

On peut répéter, en effet, avec le protoxyde d'azote les expériences de combustions vives indiquées pour l'oxygène. Le phosphore (§ 500), le soufre (§ 501), le charbon (§ 501), le fer (§502), les substances organiques (§ 503), y brûlent avec énergie. Pour le soufre, cependant, il ne suffit pas de l'allumer en un point, comme lorsqu'on opère dans l'oxygène : il est nécessaire de chauffer ce corps dans la capsule de terre cuite et de l'enflammer fortement avant de l'introduire dans le protoxyde d'azote; sans cette précaution, il s'éteint.

Une allumette éteinte, mais présentant encore quelques points en ignition, se rallume quand on la plonge dans une éprouvette remplie de protoxyde d'azote, comme lorsqu'on l'introduit dans l'oxygène. Cette propriété est caractéristique pour les deux

az, qu'on peut d'ailleurs distinguer l'un de l'autre par l'action u'ils exercent sur le bioxyde d'azote (§ 565).

Si on fait un mélange à volume égaux de protoxyde d'azote et hydrogène, et qu'on l'enflamme dans une éprouvette résistante, il se produit une explosion avec formation d'eau et mise en liberté d'azote :

$$H + AzO = HO + Az.$$

C. — Bioxyde d'azote.

Équiv. : $AzO^2 = 30 = 4$ *vol.* $= AzO = P.$ *mol.*

561. *Synonymes* : Oxyde azotique, oxyde nitreux, gaz nitreux, azotyle, nitrosyle.

Gaz incolore, découvert par Hales en 1772.

Densité à 0° et sous la pression 0^m,760 : 1,039 par rapport à l'air; 15 par rapport à l'hydrogène. *Poids du litre* à 0° et sous la pression 0^m,760 : 1^{gr},343.

Solubilité à 10° et sous la pression 0^m,760 : presque nulle dans l'eau; 286^{cc},09 par litre d'alcool.

I. — PRÉPARATION

562. Par le cuivre et l'acide azotique. — L'appareil dont on fait usage est identique à celui qui est employé pour la préparation de l'hydrogène (§ 507, fig. 239). On introduit 30 grammes de tournure de cuivre ou de cuivre laminé découpé en fragments, dans le flacon F qui est d'une contenance de 1 litre environ, puis on dispose le tube à dégagement sur la cuve à eau. On verse alors par le tube à entonnoir 100 centimètres cubes d'acide azotique étendu et ayant pour densité 1,2 (mélange d'acide nitrique du commerce (D = 1,33) avec un peu plus de la moitié de son volume d'eau). Tout d'abord, la réaction de l'acide sur le métal est peu marquée; elle ne s'accélère que lentement; la liqueur se colore en vert bleuâtre et des vapeurs rutilantes se montrent dans l'intérieur du flacon, sans qu'aucun gaz s'échappe par le tube à dégagement. L'eau, en montant de la cuve à eau dans le tube abducteur, et la liqueur acide en s'abaissant dans le tube de sûreté, montrent au contraire qu'une diminution de pression s'est opérée dans le flacon. Toutefois ce phénomène n'est que passager et le dégagement gazeux se produit bientôt; on laisse perdre les premières portions de gaz qui entraînent l'air de l'appareil, puis on recueille le bioxyde d'azote à la manière ordinaire (§ 404 à § 407).

La réaction donne du bioxyde d'azote, de l'azotate de cuivre et de l'eau :

$$3\,Cu + 4\,AzO^5,HO = AzO^2 + 3\,AzO^5,CuO + 4\,HO.$$

Tout d'abord le bioxyde d'azote formé, rencontre à sa sortie du liquide, l'oxygène de l'air du flacon. Il est détruit par ce gaz en produisant de l'hypoazotide (§ 565); celui-ci se dissout dans l'acide azotique ou réagit sur l'eau et sur l'oxygène (§ 565 et § 567) en donnant cet acide lui-même : dans tous les cas, de l'oxygène disparaît de l'atmosphère du flacon en même temps que le bioxyde d'azote avec lequel il se trouve en contact. Telle est l'origine de l'absorption initiale signalée plus haut. Quant il ne reste plus d'oxygène dans le flacon, le bioxyde d'azote qui se dégage rétablit la pression et s'échappe.

Lorsque l'action se ralentit, on verse par le tube à entonnoir un peu d'acide azotique concentré. Toutefois il faut éviter un excès de ce réactif : le bioxyde d'azote réagit sur l'acide azotique d'une densité supérieure à 1,3, en donnant des solutions de plus en plus colorées, de telle sorte que le dégagement gazeux s'arrête.

Il arrive parfois que, la concentration de la liqueur étant convenable, le mélange s'échauffe et la réaction s'effectue avec trop d'énergie. On doit alors la modérer en plongeant le flacon dans l'eau froide; à température élevée, la réaction engendre en effet du protoxyde d'azote et même de l'azote.

Lorsque la liqueur contenue dans le flacon cesse d'attaquer le cuivre, on peut en extraire l'azotate de cuivre formé (voy. *Azotate de cuivre*).

Le gaz fourni par le cuivre et l'acide azotique n'est jamais complètement pur. En substituant le mercure au cuivre, on obtient du bioxyde d'azote plus pur.

563. Par l'acide azotique et le sulfate de protoxyde de fer. — Dans un ballon de 500 centimètres cubes, dont le bouchon porte un tube à entonnoir pénétrant jusqu'au fond et un tube à dégagement, on introduit 50 grammes de sulfate de protoxyde de fer cristallisé et concassé. On place le ballon sur un fourneau, en plongeant l'extrémité du tube à dégagement dans une cuve à eau. On verse dans le ballon, par le tube à entonnoir, une quantité d'acide azotique concentré, suffisante pour mouiller tout le sel. Une réaction se déclare dans la température ordinaire, et du bioxyde d'azote se dégage en même temps que la liqueur prend une coloration brun foncé. Le dégagement gazeux s'accentue lorsqu'on chauffe le ballon. La réaction qui s'effectue est assez complexe

Se résume en une réduction de l'acide azotique par le protoxyde de fer
Passe à l'état de peroxyde.
bioxyde d'azote ainsi préparé est pur.

4. Par le protochlorure de fer et l'azotate de potasse. — Ce mode réparation n'est, à proprement parler, qu'une variante du précédent. ns un ballon de 500 centimètres cubes, on introduit 75 grammes (65 centi- es cubes) d'acide chlorhydrique concentré du commerce, avec un excès de aure de fer ou de pointes de Paris : de l'hydrogène se dégage en abon- e et il se forme du protochlorure de fer FeCl. Il se dissout ainsi près de rammes de fer. L'effervescence terminée, on décante la liqueur et on la dans le ballon d'un appareil semblable à celui qui a été indiqué dans réparation précédente (§ 563). On ajoute une quantité d'acide chlorhy- e égale à la première (75 grammes ou 65 centimètres cubes) et 12 gram- d'azotate de potasse. On chauffe à une température voisine de 100°, la ur se colore fortement, puis du bioxyde d'azote se dégage. Dès que la ion est devenue énergique et que la masse a commencé à mousser, on le feu. L'opération s'achève alors sans qu'il soit nécessaire de chauffer. peut être représentée par la formule suivante :

$$6\,FeCl + AzO^5,KO + 4\,HCl = 3\,Fe^2Cl^3 + KCl + 4\,HO + AzO^2.$$

peut employer pour cette préparation la solution de protochlorure de ui constitue le résidu des appareils à hydrogène sulfuré (§ 635), en la nt à l'ébullition, puis en l'additionnant d'acide chlorhydrique et d'azo-

te méthode est l'une des plus avantageuses pour la production du bi- e d'azote.

II. — PROPRIÉTÉS

5. — Combinaison avec l'oxygène. — Le bioxyde d'azote t énergiquement à l'oxygène libre. Vient-on à soulever une uvette de bioxyde d'azote conservée sur l'eau? dès que le gaz e au contact de l'air, il donne naissance à des vapeurs rouges gées d'hypoazotide, AzO^4 :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

a production de ces vapeurs rutilantes est caractéristique.
a même expérience peut se faire en répandant moins de va- s rutilantes dans l'atmosphère : on applique sur l'orifice d'une uvette de bioxyde d'azote, une éprouvette semblable pleine , et on retourne plusieurs fois le système sur lui-même : le et l'air se mélangeant, les deux éprouvettes sont remplies

de vapeurs rouges. L'oxygène pur produit les mêmes phénomènes que l'air.

Au contraire, le protoxyde d'azote, qui est cependant un agent d'oxydation énergique, ne donne rien de semblable. Cette différence permet de distinguer facilement l'oxygène du protoxyde d'azote, deux gaz que leurs propriétés comburantes séparent nettement des autres : il suffit de faire passer une bulle de bioxyde d'azote dans une éprouvette contenant un gaz rallumant une allumette présentant encore un point en ignition (§ 560), pour que l'apparition ou la non-apparition des vapeurs rutilantes indique qu'il s'agit d'oxygène ou de protoxyde d'azote.

566. Propriétés oxydantes. — Bien que le bioxyde d'azote contienne, à volume égal, le même poids d'oxygène que le protoxyde d'azote, il est doué de propriétés oxydantes moins masquées.

Le phosphore bien allumé et plongé dans le bioxyde d'azote, en opérant comme il a été dit pour l'oxygène (§ 500), continue à brûler. Au contraire, le soufre, le charbon, les matières organiques ne brûlent dans ce gaz que très difficilement, ou même pas du tout. Une bougie allumée qu'on y plonge, s'éteint aussitôt.

Un mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène, à volumes égaux, introduit dans une éprouvette résistante et enflammé, brûle avec détonation :

$$AzO^2 + H^2 = Az + 2\,HO.$$
4 vol. 4 vol. 2 vol. 4 vol.

La même expérience réalisée dans l'eudiomètre (§ 530), établit la composition du bioxyde d'azote : 1 volume de ce gaz et 1 volume d'hydrogène, laissent après la détonation un demi-volume d'azote.

567. Le sulfure de carbone brûle dans le bioxyde d'azote. Pour effectuer cette combustion, on se sert d'une éprouvette à pied, de grandes dimensions, dont le bord rodé à l'émeri, se ferme au moyen d'une glace dépolie. On remplit, sur la cuve à eau, cette éprouvette de bioxyde d'azote et, après l'avoir fermée avec la glace, on la retourne sur son pied. D'autre part, on introduit dans un verre une quantité déterminée de sulfure de carbone, soit 3 centimètres cubes environ par litre de contenance de l'éprouvette. Faisant horizontalement la lame de verre sur l'éprouvette, on entr'ouvre quelque celle-ci, on y verse rapidement le sulfure de carbone et on referme à

uelques instants d'agitation, le sulfure de carbone s'est en partie vola-
le bioxyde d'azote est saturé de sa vapeur. Les choses ainsi disposées,
écouvre l'éprouvette, et si on approche immédiatement de son orifice
s enflammé, le mélange gazeux brûle en faisant entendre un bruit
ier et en produisant une flamme bleue d'une intensité lumineuse très
iable. La lumière de cette flamme est tellement riche en rayons chimi-
'elle peut servir à provoquer certaines réactions que la lumière diffuse
uissante à déterminer et qui exigent d'ordinaire l'intervention directe
l. Quoique sa durée n'excède pas une fraction de seconde, elle peut
galement pour photographier des objets placés dans un endroit obscur.

Solubilité dans le sulfate de fer. — Dans un ballon de 250 cen-
cubes, on introduit la moitié de son volume environ, d'une solution
rée de sulfate de protoxyde de fer. On fait passer dans la liqueur, au
l'un tube qui plonge jusqu'au fond, un courant lent de bioxyde d'azote.
e dissout dans le sulfate de fer, surtout si on agite le ballon, et le
se colore en brun foncé. Après quelque temps, on adapte au ballon,
en d'un bouchon percé, un tube à dégagement recourbé deux fois, on
le ballon sur un fourneau et on le chauffe. Le bioxyde d'azote, en
ison instable avec le sel ferreux, ne tarde pas à se dégager; on le
ar le tube sur une cuve à eau. Le bioxyde d'azote ainsi régénéré est
autres gaz qui se produisent d'ordinaire en même temps que lui,
l'azote et le protoxyde d'azote (§ 562), ne se dissolvant pas dans le sul-
protoxyde de fer, se séparent pendant la première partie de l'opération.

D. — Anhydride azoteux.

Équiv. : $AzO^3 = 38$. *P. mol.* : $Az^2O^6 = Az^2O^3 = 76$.

Synonymes : Acide azoteux, acide nitreux.
ie rougeâtre, condensable en un *liquide* bleu foncé, qui bout vers 0°.
osable spontanément et toujours mélangé d'un peu d'hypoazotide.

Préparation par l'hypoazotide. — Dans un tube à essai, on introduit
es centimètres cubes d'eau que l'on refroidit en plongeant le tube dans
lace pilée. On verse dans cette eau à 0°, un volume égal d'hypo-
liquide (§ 572). Celui-ci subit, à basse température et en présence
aible quantité d'eau, le dédoublement suivant :

$$2\,AzO^4 + HO = AzO^3 + AzO^5,HO.$$

ide azotique reste en dissolution dans l'eau, tandis que l'anhydride
ix tombe au fond du tube sous la forme d'un liquide bleu foncé, s'altérant
température de 0°. Un excès d'eau, surtout à une température plus
, le décompose (§ 573).

E. — Hypoazotide.

Équiv. : $AzO^4 = 46 = 4$ *vol.* $= AzO^2 = P.$ *mol.*

571. *Synonymes* : Acide hypoazotique, acide hyponitrique, anhydride hyp vapeur nitreuse, vapeur rutilante, peroxyde d'azote, anhydride azoteux-azo

Liquide jaune, *bouillant* à + 22°, *solidifiable* à — 9° en cristaux incolores, des vapeurs rouges, dont la coloration augmente avec la température.

Densité : 1,42.

Densité de vapeur variable avec la température : 1,68 à 100° et sous la pressio par rapport à l'air.

572. Préparation par l'azotate de plomb. — L'azotate de p décompose à une température voisine du rouge, en oxyde de plomb, et hypoazotide :

$$AzO^5,PbO = PbO + O + AzO^4.$$

C'est cette réaction que l'on utilise le plus souvent pour prépare poazotide.

On commence par dessécher aussi complètement que possible l'azo plomb. Pour cela, après l'avoir grossièrement pulvérisé, on le cha l'agitant dans une capsule de porcelaine et on pousse l'action de la c jusqu'à ce que des vapeurs rutilantes commencent à se dégager. On refroidir et on introduit 125 grammes de sel sec, dans une cornue de 125 centimètres cubes. La cornue est installée dans un fourneau à hère et attachée par le col, au moyen d'un fil de fer, après l'une des p inférieures du fourneau (voy. fig. 234, § 491), ou soutenue dans l'intéri celui-ci par un fromage; à l'aide d'un bouchon percé, on adapte un tub à son orifice. Ce dernier est relié, par un caoutchouc court, à un appa condensation entouré d'un mélange réfrigérant (§ 143). Les appareils à en U dont il a été question haut (§ 145, fig. 83) conviennent parfaitem chauffe la cornue et on la porte peu à peu au rouge. Le sel se décom l'oxyde de plomb reste dans la cornue, tandis que l'oxygène et l'hypo s'échappent par le tube recourbé et traversent le tube en U. Ils s'y tr énergiquement refroidis; l'hypoazotide se condense en un liquide rou se réunit au fond du tube, tandis que l'oxygène s'échappe dans l'atmo par la branche effilée. Quand on présente une allumette ayant encore que points en ignition, devant l'orifice par lequel le gaz s'écoule, cette all se rallume. Si le refroidissement du tube est assez énergique, l'hypoa cristallise et dans ce cas on peut craindre une obstruction de l'appareil; éviter toute obturation, la réfrigération doit être limitée, et le tube en U être choisi assez large.

Cet inconvénient fait souvent adopter un autre dispositif pour l'appare cornue porte un tube à dégagement, recourbé une fois, et dont la bra verticale plonge au fond d'un matras d'essayeur. Ce dernier est entou

igérant. Le liquide condensé s'accumule dans le matras et l'oxy-
ge par le col.

mplacer la cornue de grès par un tube en verre peu fusible, de
ıtimètres de longueur et fermé à la lampe à une de ses extré-
mplit ce tube d'azotate de plomb sec et on le chauffe sur une
en le protégeant du coup de feu par une rigole en clinquant. Il
le de régler ainsi l'opération, en chauffant successivement les
ties du tube. Dans ce cas, il est bon de mélanger le sel de plomb
lume de sable siliceux; ce dernier a pour effet d'empêcher la
ube lorsque l'oxyde de plomb vient à fondre.

MPOSITION PAR L'EAU. — Mis en contact avec une petite quantité
, l'hypoazotide réagit et donne de l'anhydride azoteux et de
que. Cette décomposition est utilisée pour la production de l'an-
eux (§ 570).

contraire l'eau est employée en grande quantité et à la tempéra-
ire, l'anhydride azoteux lui-même est détruit et les produits
réaction sont du bioxyde d'azote et de l'acide azotique :

$$3\,AzO^4 + 2\,HO = AzO^2 + 2\,AzO^5,HO.$$

ıce peut se faire de diverses manières. L'une des plus simples est
: Dans un petit flacon muni d'un tube à dégagement et contenant
ı verse quelques centimètres cubes d'hypoazotide liquide; on
chon sur le flacon et on agite. Une réaction s'établit bientôt et
d'azote se dégage. Après qu'elle a pris fin, l'eau du flacon est
ide azotique et rougit le tournesol.

pas d'hypoazotide liquide, on peut partir du bioxyde d'azote. On
éprouvette de bioxyde d'azote jusqu'aux deux tiers de sa hauteur,
evant au-dessus du niveau de l'eau sur laquelle on l'a placée, on
remplir d'air. Les vapeurs rutilantes qui la garnissent aussitôt,
la formation de l'hypoazotide (§ 565). On la replace sur l'eau et on
ızotide fait place, dans l'atmosphère de l'éprouvette, à du bioxyde
gaz se décolore. On laisse de nouveau rentrer de l'air, le
ote se change en hypoazotide et le phénomène se manifeste de
peut ainsi être reproduit plusieurs fois, mais son intensité va en
L'eau de la terrine qui retient l'acide azotique formé, rougit le

forme de l'expérience montre d'une manière plus nette encore que
e, la transformation du bioxyde d'azote en hypoazotide sous l'in-
oxygène, en même temps que la destruction de l'hypoazotide par

t de bioxyde d'azote, un ballon à long col de 1 à 2 litres, portant
latérale à laquelle est ajusté un bouchon que traverse un tube
lui-ci est relié à un tube en caoutchouc, fermé par une pince à
aplatit. Le ballon est maintenu sur une cuve à eau dans laquelle
ge assez profondément. On met le tube de caoutchouc en com-

munication avec un gazomètre contenant de l'oxygène et, ouvrant un pince à ressort, on laisse arriver ce gaz dans le bioxyde d'azote : des rutilantes d'une intensité extrême prennent naissance. Tout d'abord gène augmentant le volume des gaz, quelques bulles s'échappent pa mais presque immédiatement l'action décomposante de l'eau sur l'h tide intervient et le niveau du liquide s'élève dans le ballon. On arrête rant d'oxygène ; le gaz ne tarde pas à se décolorer. On peut, en plusieurs fois les introductions d'oxygène, observer à diverses rep formation de l'hypoazotide et sa destruction par l'eau. Finalement le d'azote passe tout entier à l'état d'acide azotique, par l'intermédiair poazotide, et le ballon se remplit entièrement d'eau. Celle-ci rougit ture bleue de tournesol. On active les réactions en agitant le ballon.

F. — Acide azotique.

Équiv. : $AzHO^6$ ou $AzO^5,HO = 63 = 4$ *vol.* $= AzHO^3 = P.$ *m*

574. *Synonymes :* Acide nitrique, eau forte. *Liquide* connu des Arabes au siècle.

Acide azotique proprement dit : $AzHO^6$. — *Synonymes :* Acide azotique draté, acide azotique fumant. *Densité* à 15° : 1,522. *Cristallisable* vers — *d'ébullition :* 86°. *Densité de vapeur* ramenée à 0° et à la pression 0m,76 déterminée à 68°,5. *Fumant* à l'air. *S'altérant* déjà à sa température d'ébu combine à l'eau en formant plusieurs hydrates.

Hydrate à 3 équivalents d'eau : $AzHO^6 + 3HO$. *Liquide* bouillant à 12 *sité :* 1,420 à 15°. Contenant 70 pour 100 de $AzHO^6$ ou 60 pour 100 de AzO^5

Le *commerce* fournit : 1° de l'acide azotique de densité 1,332 (36° Baumé), di contenant 52,35 pour 100 de $AzHO^6$; 2° de l'acide azotique de densité 1,383 (40 dit à 40°, et contenant 61,25 pour 100 de $AzHO^6$; 3° de l'acide azotique fu acide monohydraté, $AzHO^6$.

PRÉPARATION

575. Par l'azotate de soude et l'acide sulfurique. choisit une cornue de verre de 500 centimètres cubes, dont long et étroit puisse s'engager dans celui d'un ballon de mê pacité et pénétrer jusque vers le centre de celui-ci. On sèch cornue et on y introduit 85 grammes d'azotate de soude se moyen d'une tige de verre ou mieux d'une baguette de bois loppée de papier buvard, on fait tomber dans la cornue les ments de sel qui ont pu s'attacher au col de la cornue, nettoie exactement celui-ci. Plaçant alors la cornue dans la tion indiquée par la figure 256, on introduit par son col un à entonnoir pénétrant jusqu'à la panse, et on verse sur le n de soude, par l'intermédiaire de ce tube, 100 grammes d' sulfurique concentré (55 centimètres cubes). Par quel

col de la
i sera lavé
ar l'acide
roduit, et
par con-
une cause
e d'impu-
celui-ci.
se la cor-
ngage son
ballon, et
ose sur un
fig. 257);

FIG. 256. — Préparation de l'acide azotique (remplissage).

temps, le
plongé dans une cuvette pleine d'eau destinée à le

près obturation. On ne doit pas employer de bouchons cet appareil, parce que l'acide azotique attaque le liège énergie.

Les choses étant ainsi disposées, on chauffe la cornue. L sulfurique décompose l'azotate de soude et donne du sulf soude et de l'acide azotique. On emploie deux équivalents molécule d'acide sulfurique bibasique $S^2O^6,2HO$, pour u équivalent d'azotate, afin de former du bisulfate de sou sulfate acide de soude, sel plus fusible que le sulfate ne qui, pour cette raison, se prête beaucoup mieux à une op faite dans un vase de verre. La réaction est la suivante :

$$AzO^5,NaO + S^2O^6,2HO = AzO^5,HO + S^2O^6,NaO,HO.$$

Au commencement de l'opération, l'appareil se garnit de rutilantes, dont on attribue la formation à l'action décom de l'acide sulfurique qui se trouve encore libre dans le m Bientôt, la température s'élevant, l'acide azotique entre e lition et distille. Sa vapeur chasse aussitôt, le gaz coloré pareil; elle se condense dans le ballon, qu'on refroidit a en renouvelant l'eau qui l'entoure; il est même avantageu couvrir les parties de ce ballon qui émergent, d'un linge papier buvard qu'on arrose d'eau constamment. L'opérati chant à sa fin, pour chasser complètement l'acide azotique par le bisulfate, on élève davantage la température; celle-ci suffisante pour faire éprouver à l'acide azotique une légè ration, et des vapeurs rutilantes apparaissent de nouvea l'appareil. On peut dès lors considérer la préparation com minée. On enlève la cornue du feu et on transvase le liqui tillé dans un flacon bouché en verre.

On peut substituer aux 85 grammes d'azotate de 101 grammes d'azotate de potasse, qui fournissent un quantité de produit.

L'acide sulfurique concentré du commerce, contenant to un léger excès d'eau qui passe dans le produit, l'acide a obtenu n'est pas monohydraté; il contient un peu d'eau e Il est également souillé de vapeurs nitreuses qui lui co niquent une teinte jaune, ainsi que d'acide sulfurique en à la distillation. Pour avoir de l'acide monohydraté, il faut

c de l'azotate bien desséché et avec de l'acide sulfurique du mmerce, que l'on a concentré par une ébullition prolongée s laissé refroidir à l'abri de l'air.

On doit éviter soigneusement de répandre l'acide azotique sur mains ou les vêtements; il peut occasionner des brûlures dan-euses. Versé, à l'état monohydraté, sur certaines substances aniques, la paille par exemple, il les détruit avec une telle rgie qu'il provoque leur combustion.

Le bisulfate de soude resté dans la cornue se prend par le refroi-sement en une masse cristalline.

576. Purification. — L'acide azotique préparé comme il vient d'être dit, ferme toujours, ainsi que celui du commerce, un peu d'acide sulfurique e sulfate de soude entraînés à la distillation. De plus il est souillé de chlore, azotate de soude qui a servi à le produire renfermait des chlorures, ce est le cas ordinaire. Sa purification présente peu de difficultés.

n introduit dans une cornue de verre, de l'acide concentré du commerce, ès l'avoir additionné de quelques centièmes d'azotate de soude pur. On dis-e cette cornue sur un foyer, en la protégeant par une toile métallique et on age son col dans celui d'un ballon de verre jusqu'au centre duquel il pé-re; autrement dit, on emploie le même appareil que pour la préparation 75, fig. 257). Plongeant le ballon dans un vase plein d'eau, ou mieux ntenant à sa surface un courant d'eau, on chauffe la cornue et on détermine istillation du liquide. Le chlore est entraîné pendant les premiers temps de ération, si la concentration du liquide est suffisante, cette méthode n'étant applicable à un acide dont la densité est moindre que 1,31 (34° Baumé). levant de temps en temps un échantillon du liquide qui distille, on le ue et on essaye s'il précipite l'azotate d'argent. Lorsque l'on s'est assuré si que l'acide qui passe ne contient plus trace de chlore, on remplace le on servant de récipient par un autre semblable, puis on continue len-ent et régulièrement la distillation, en poussant jusqu'à ce qu'il ne reste s qu'une petite quantité d'acide dans la cornue. L'azotate de soude a été ité pour fixer l'acide sulfurique.

ne autre méthode fréquemment employée, mais moins avantageuse que précédente, consiste à diluer l'acide à purifier et à réduire sa densité ,3 au maximum. On ajoute, en agitant vivement, une solution d'azotate d'ar-t, tant qu'il se fait un précipité de chlorure d'argent, puis on abandonne iquide à lui-même pendant quelques jours. On décante le liquide limpide si débarrassé de chlore, on l'additionne de quelques centièmes d'azotate soude pur, et on le distille dans un appareil sans bouchon, tel que celui iqué plus haut.

577. Essai. — L'acide azotique pur, destiné à l'analyse, doit satisfaire aux ais suivants.

Il est incolore (*vapeurs nitreuses*). Chauffé sur une lame de platine, il se

volatilise sans résidu (*sels*). Dilué de 4 à 5 fois son volume d'eau distillée, il ne précipite, même après un certain temps, ni par l'azotate d'argent (*chlore*), ni par l'azotate de baryte (*acide sulfurique*), ni par le chlorure de sodium (*argent*).

578. RICHESSE DES DISSOLUTIONS AQUEUSES. — Le tableau suivant (J. Kolb) indique les poids d'acide azotique $AzHO^6$, ou d'anhydride AzO^5, contenus dans des acides dilués, de densités données.

DENSITÉS		$AzHO^6$	AzO^5	DENSITÉS		$AzHO^6$	AzO^5
à 0°	à + 15°			à 0°	à + 15°		
1,559	1,530	99,84	85,57	1,391	1,372	59,59	51,08
1,557	1,529	99,52	85,30	1,371	1,353	56,10	48,08
1,542	1,514	95,27	81,66	1,349	1,331	52,33	44,85
1,533	1,506	93,01	79,72	1,341	1,323	50,99	43,70
1,521	1,494	89,56	76,77	1,315	1,298	47,18	40,44
1,513	1,486	87,45	74,95	1,291	1,274	43,53	37,31
1,507	1,482	86,17	73,86	1,253	1,237	37,95	32,53
1,488	1,463	80,96	69,39	1,226	1,211	33,86	29,02
1,462	1,438	74,01	63,44	1,187	1,172	28,00	24,00
1,455	1,432	72,39	62,05	1,171	1,157	25,71	22,04
1,450	1,429	71,24	61,06	1,115	1,105	17,47	14,97
1,441	1,419	69,20	59,31	1,075	1,067	11,41	9,77
1,420	1,400	65,07	55,77	1,050	1,045	7,72	6,62
1,400	1,381	61,21	52,46				

G. — Ammoniaque.

Équiv. : $AzH^3 = 17 = 4$ *vol.* $=$ *P. mol.*

579. *Synonymes* : Gaz ammoniac, alcali volatil.

Gaz incolore, à odeur suffocante, découvert par Kunckel en 1612.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 0,5895 par rapport à l'air ; 8,5 par rapport à l'hydrogène. *Poids du litre* à 0° et sous la pression 0m,760 : 0gr,7655.

Solubilité dans l'eau très considérable : 1270 volumes à — 16° sous la pression 0m,760 ; 1049,6 volumes à 0° ; 727,2 volumes à + 15°.

Indice de réfraction : 1,000585.

Chaleur spécifique en poids et sous pression constante : 0,5082.

Liquéfiable en un liquide incolore, très mobile, très dilatable, bouillant à — 35°,7.

1. — PRÉPARATION

580. PAR LE CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE ET LA CHAUX. — On se compose d'une cornue en verre peu fusible ou

ux en grès, de 300 centimètres cubes environ. Au moyen
n bouchon percé d'un trou, on adapte à son col un tube à
gement recourbé deux fois, puis on la dispose sur un four-
u, en faisant plonger l'extrémité inférieur du tube à dégage-
t dans une cuve à mercure.

n pulvérise séparément 50 grammes de chlorhydrate d'am-
niaque et 120 grammes de chaux vive, puis on mélange avec
les deux poudres. On doit opérer le mélange aussi rapide-
t que possible, les deux substances réagissant dès la tem-
ture ordinaire. On introduit immédiatement la matière dans
rnue qu'on achève de remplir jusqu'à la naissance du col
de la chaux vive grossièrement concassée. On chauffe dou-
ent. La chaux décompose le chlorhydrate d'ammoniaque en
nant du chlorure de calcium et du gaz ammoniac :

$$AzH^4Cl + CaO = CaCl + HO + AzH^3.$$

n réalité, le mélange pulvérulent contenant un excès de
ux, il se produit une combinaison de chaux et de chlorure de
ium, l'oxychlorure de calcium Ca^2ClO ou $CaCl,CaO$. L'eau
née est arrêtée par la chaux vive qui garnit la partie supé-
re de la cornue. Cependant, si on veut avoir du gaz ammoniac
il est bon d'interposer entre la cornue et le tube à dégage-
t, un tube en U contenant de la chaux vive ou mieux de la
sse caustique fondue : on arrête ainsi d'une manière plus
aine la vapeur d'eau entraînée. Dans le cas actuel, le chlorure
alcium desséché ne peut être employé comme agent de dessic-
on : il absorbe à froid l'ammoniaque et forme avec elle une
binaison solide, $CaCl + 4AzH^3$.

i l'on porte rapidement la cornue à une température élevée,
hlorhydrate d'ammoniaque se volatilise sans se décomposer; il
t se condenser dans le col de la cornue et même dans le tube
égagement qu'il obstrue. Ce dernier accident pouvant en-
ner l'explosion de la cornue, on doit, pour l'éviter, chauffer
c modération.

e gaz qui se dégage est recueilli sur le mercure à la manière
inaire (§ 411). Sa densité étant faible (0,589), on peut encore
ecueillir par déplacement de haut en bas à la façon de l'hy-
gène (§ 413).

581. Par la solution d'ammoniaque du commerce. — L
tion aqueuse d'ammoniaque, telle que l'industrie la
permet de préparer facilement l'ammoniaque.

On se sert d'un ballon de 500 centimètres cubes, mu
bouchon à deux ouvertures : l'une de ces ouvertures p
tube de sûreté droit, effilé à sa partie inférieure et pénétr
qu'au fond du ballon ; l'autre, recourbé une fois, est relié
joint de caoutchouc, à un tube en U rempli de chaux vive
ments et porté sur un support. A la suite du tube en
tube à dégagement disposé comme il a été dit (§ 580), s
recueillir le gaz sur le mercure, soit pour l'introduire
vases renversés, dont il déplace l'air.

Le ballon ayant été installé sur un fourneau, on
250 centimètres cubes de solution d'ammoniaque du co
quelques grammes de chaux éteinte et deux ou trois pet
ments de charbon de bois ou de charbon des cornues à g
grosseur d'un pois, puis on ferme l'appareil et on cha
solubilité de l'ammoniaque dans l'eau, diminuant à mesu
température s'élève, le gaz se dégage peu à peu ; la prés
charbon, corps poreux, a pour but de régulariser ce déga
Quant à la chaux éteinte, elle est ajoutée pour s'emparer d
carbonique du carbonate d'ammoniaque qui existe d'o
dans l'ammoniaque du commerce.

La quantité de vapeur d'eau entraînée dans cette prép
étant toujours considérable, la dessiccation du gaz p
quelque difficulté. Si on emploie la chaux, le tube en U d
choisi assez large et garni de morceaux non mélangés de p
la chaux en s'hydratant se gonfle, *foisonne*, et détermine
l'obturation du tube. L'interposition d'un flacon laveur co
une solution concentrée de potasse, laquelle dissout peu l'
niaque, permet d'arrêter la plus grande partie de l'eau en
et facilite la dessiccation du gaz.

Ce procédé, peu avantageux lorsqu'il s'agit de produ
gaz sec, convient très bien pour la préparation de la diss
aqueuse d'ammoniaque pure (§ 587).

582. Par l'acide azotique et l'hydrogène. — On prend 5 gramm
tate de potasse que l'on dissout dans 20 centimètres cubes d'eau. On
cette liqueur dans un petit matras à fond plat, avec 10 centimètres
lessive de soude caustique, on projette dans le liquide quelques frag

c coupé en lames, puis on chauffe. Le zinc se dissout dans l'alcali caus-
ne en dégageant de l'hydrogène et en formant une combinaison d'oxyde de
c et de sodium, le *zincate de soude*, $NaZnO^2$ ou NaO,ZnO :

$$NaO,HO + Zn = NaO,ZnO + H.$$

Cet hydrogène réduit l'acide azotique de l'azotate de potasse et le change
ammoniaque :

$$AzHO^6 + 8\,H = AzH^3 + 6\,HO.$$

Il suffit de présenter un papier de tournesol rouge, imbibé d'eau, à l'orifice
matras, pour que ce papier, en bleuissant énergiquement, décèle la
mation de l'ammoniaque.

II. — ANALYSE

583. Par l'eudiomètre. — Dans un eudiomètre, celui de M. Hofmann par
emple (§ 554, fig. 255), on introduit une dizaine de centimètres cubes
mmoniaque, on mesure exactement le volume en rétablissant l'égalité des
eaux du mercure dans les deux branches, puis, au moyen des fils de platine
udés en A, à la partie supérieure de l'appareil, et de conducteurs convenable-
ent placés, on fait passer dans le gaz, pendant un certain temps, une série
étincelles produites par une bobine d'induction. Le gaz est décomposé par
s étincelles; son volume augmente peu à peu et finalement, lorsque la décom-
sition est complète, en rétablissant de nouveau le niveau du mercure, on
nstate que ce volume a doublé. Dans la formation de l'ammoniaque, il y a
nc eu condensation de moitié.

On fait alors pénétrer dans l'eudiomètre, par le robinet A, de l'oxygène en
antité à peu près égale au volume de l'ammoniaque mise en expérience, on
esure exactement ce volume en prenant toujours les précautions voulues
554), et on fait passer l'étincelle. Une explosion se produit, l'hydrogène mis
liberté dans la décomposition de l'ammoniaque, se combine à la moitié de
volume d'oxygène pour former de l'eau. Si on mesure le volume du gaz
stant après l'explosion, les deux tiers du volume gazeux disparu, représen-
le volume de l'hydrogène. Quant à l'azote, son volume est celui du résidu
l diminué de l'oxygène inutilisé; or le volume de ce dernier est donné par
différence entre la quantité d'oxygène introduite dans l'appareil et la
antité utilisée dans la combustion de l'hydrogène, c'est-à-dire un tiers du
ume gazeux qui a disparu lors de l'explosion.

On pourrait d'ailleurs isoler et mesurer directement l'azote, en trans-
ant le résidu gazeux dans une cloche, sur le mercure, et en le traitant
le pyrogallate de soude (§ 551); ce réactif absorberait l'oxygène resté en
ès.

On trouve ainsi que 2 volumes d'ammoniaque fournissent, par décom-
ition, 4 volumes d'un mélange gazeux formé de 1 volume d'azote et de
olumes d'hydrogène.

584. Par électrolyse. — On ne peut décomposer que très lentement, par le courant de la pile, l'ammoniaque en solution aqueuse. On active beaucoup la décomposition, en ajoutant à la liqueur du chlorure de sodium, mais dans ce cas on ne peut faire usage de voltamètres à électrodes de platine, ce métal se trouvant attaqué par le chlore du chlorure de sodium. On remplace alors les électrodes de platine par des électrodes en charbon de cornue. Le voltamètre de M. Hofmann (§ 529, fig. 247) peut, dans ce but, être modifié de la manière suivante : Chaque branche du tube en U se termine à sa partie inférieure (fig. 258) par un ajutage que ferme un bouchon; ce dernier est traversé par un cylindre en charbon de cornue PP′ ou NN′, de 5 millimètres de diamètre et auquel on a fixé un fil de cuivre par une monture métallique. Les fils peuvent être mis en communication avec une pile de 2 ou 3 éléments Bunsen. Les cylindres de charbon pénètrent dans l'intérieur du voltamètre, jusqu'au-dessus de la communication établie entre les deux branches fermées de l'appareil.

Fig. 258.
Électrolyse de l'ammoniaque.

La liqueur dont on fait usage, est un mélange de 1 volume de solution aqueuse d'ammoniaque avec 10 volumes d'eau saturée de chlorure de sodium.

En opérant d'ailleurs comme il a été dit pour l'électrolyse de l'eau (§ 529), on constate que pour un volume d'azote qui se dégage au pôle positif, on recueille au pôle négatif 3 volumes d'hydrogène. Ce dernier peut être enflammé à l'orifice supérieur du tube qui le contient, si on ouvre doucement le robinet et si on présente une allumette à la sortie de l'appareil.

III. — PROPRIÉTÉS

585. Alcalinité. — Si dans une éprouvette contenant du gaz ammoniac, on fait pénétrer un papier de tournesol rouge, celui-ci est bleui énergiquement. Il en est de même quand on présente le papier à l'orifice d'un tube par lequel s'échappe de l'ammoniaque, ou à celui d'un flacon ouvert, contenant de la solution d'ammoniaque dans l'eau. La réaction est des plus énergiques lorsqu'on plonge le papier dans cette solution.

586. Solubilité dans l'eau. — L'extrême solubilité de l'ammoniaque dans l'eau peut être manifestée par des expériences très variées. Nous n'en citerons que deux.

1° Dans un cristallisoir plein d'eau, on introduit, avec la soucoupe qui la porte, une éprouvette pleine d'ammoniaque et maintenue fermée à sa partie

rieure par du mercure. On dépose la soucoupe sur le fond du cristallisoir. mercure séparant le gaz de l'eau, aucun phénomène ne se produit. Mais vient à soulever brusquement l'éprouvette de quelques centimètres au-sus du mercure, sans la sortir de l'eau, celle-ci vient au contact du gaz; moniaque se dissout alors avec une telle énergie, que l'eau se précipite s l'éprouvette avec une rapidité extrême. L'intensité du phénomène est isante pour que le choc de la colonne liquide contre le fond d'une éprou-e peu épaisse, puisse en déterminer la rupture. Ce fait se produit surtout sque le gaz ammoniac est pur et, par conséquent, soluble dans l'eau sans ser un résidu gazeux qui amortit le choc. L'opérateur doit se garantir la n en tenant l'éprouvette avec une pince ou avec un linge.

A l'orifice d'un flacon de 1 à 2 litres, on adapte, au moyen d'un chon, un tube de verre un peu large, effilé à l'une de ses extrémités et né à la lampe à l'autre extrémité, le bout effilé pénétrant jusqu'au milieu flacon. Après avoir rempli ce dernier de gaz ammoniac, par déplacement s l'air, on fixe le bouchon. Les choses étant ainsi disposées, tout en intenant le flacon vertical et renversé, on plonge l'extrémité fermée du e dans un vase contenant de l'eau colorée par de la teinture de tournesol ge et, au moyen d'une pince en fer, on écrase la pointe fermée du tube, de nière à l'ouvrir largement. L'eau se trouve aussitôt en contact avec le gaz t la dissolution entraîne une diminution de pression dans le flacon; la ssion atmosphérique chasse alors vers l'intérieur de celui-ci, la liqueur euse qui s'y précipite sous la forme d'un jet régulier. En même temps, liqueur rouge devient bleue au contact de l'ammoniaque.

e tube étant plein d'air au moment de son introduction dans le flacon, le inerte qu'il contient, sépare tout d'abord l'eau de l'ammoniaque, ce qui arde un peu l'absorption. On évite cet inconvénient en plongeant le con, pendant quelques instants avant l'expérience, dans de l'eau plus ide que l'atmosphère : la petite contraction qui résulte du refroidissement, fit pour produire, lors de l'ouverture du tube, une légère succion qui sert point de départ au phénomène.

Du peut encore obtenir le même résultat en laissant tomber sur le flacon elques gouttes d'éther dont l'évaporation produit une réfrigération isante.

587. Solution aqueuse d'ammoniaque. — Cette solution est un réactifs les plus usités dans les laboratoires. Le commerce rnit d'ordinaire une solution impure, dont l'usage se prête aux opérations délicates de l'analyse.

our préparer la solution aqueuse d'ammoniaque pure, les thodes indiquées ci-dessus pour la production du gaz ammo-(§ 580 et § 581), peuvent toutes deux être utilisées, mais il alors nécessaire de modifier un peu les appareils indiqués r la production du gaz.

e procédé basé sur la décomposition de la solution ordinaire

par la chaleur, convient particulièrement. On l'applique ainsi qu'il suit. Le vase producteur du gaz ammoniac, soit le ballon B (fig. 259), est muni d'un tube de sûreté S et d'un tube à dégagement. Celui-ci commmunique avec un flacon laveur L, puis avec un appareil de Woulf, W et V (§ 424). On place dans le flacon laveur L, une couche de 3 ou 4 centimètres de hauteur, de solution ammoniacale du commerce, additionnée d'une petite quantité de chaux éteinte; ce liquide arrêtera l'acide carbonique et les matières entraînées mécaniquement; l'ammoniaque du commerce peut être remplacée par de l'eau, mais alors ce liquide devra tout d'abord, se saturer d'ammoniaque, ce qui retardera l'opération.

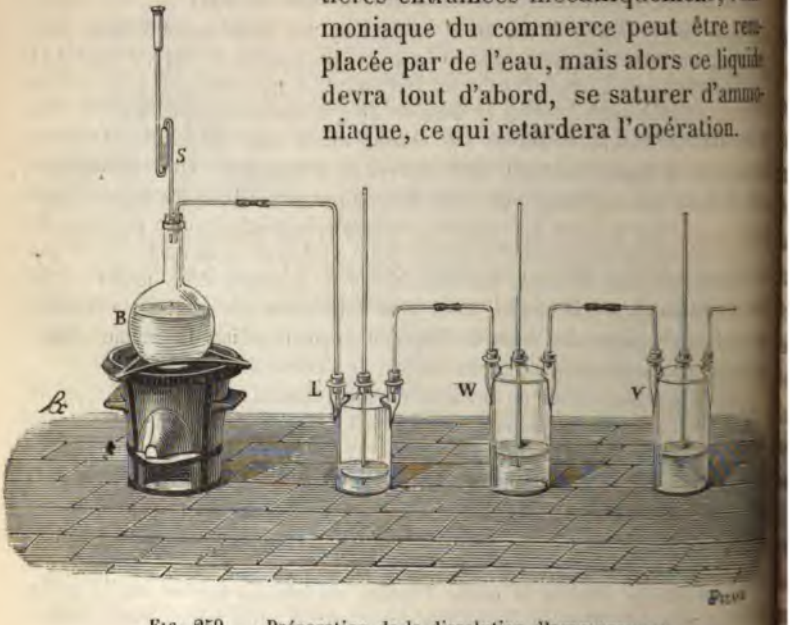


Fig. 259. — Préparation de la dissolution d'ammoniaque.

Dans les flacons de Woulf, on place de l'eau distillée jusqu'à moins de la moitié de leur hauteur, le volume du liquide augmentant de près demoitié pendant la dissolution. On fait en outre plonger jusqu'au fond des flacons, les tubes qui amènent l'ammoniaque. On augmente ainsi la hauteur de la colonne d'eau que le gaz traversera et par suite la durée du contact, ce qui facilite la dissolution. De plus, la solution d'ammoniaque dans l'eau ayant une densité plus faible que l'eau pure, peut surnager en ne s'y mélangeant qu'avec lenteur : il en résulte que la couche d'eau qui, sans cette précaution, se trouverait au-dessous de

rrivée du gaz, et qui par conséquent ne serait pas soumise
tion due au dégagement des bulles, resterait en quelque
dehors de l'opération et ne serait pas saturée.
ndications données plus haut (§ 580) pour la préparation
ammoniac par le chlorhydrate d'ammoniaque et la chaux,
être avantageusement modifiées lorsqu'il s'agit de pré-
ne dissolution; l'emploi d'un gaz humide ne présente alors
nconvénient.
ncasse le chlorhydrate d'ammoniaque (4 parties) en frag-
le la grosseur d'un pois, et on le mélange avec l'hydrate
ux pulvérulent, préparé en éteignant (voy. *Hydrate de*
6 parties de chaux vive; on mélange les deux substances
rrosant d'eau avec une fiole à laver, jusqu'à ce qu'elles
en s'agglomérant une masse granuleuse. On introduit
dans un ballon, que l'on dispose sur un bain de sable. Le
orte un bouchon percé de deux trous traversés l'un par
de sûreté en S, contenant du mercure, et l'autre par un
duisant au flacon laveur le gaz produit. Le flacon laveur
des flacons de Woulf, disposés comme précédemment. On
uffer lentement.
antité d'ammoniaque fournie par 100 parties de chlorhy-
mmoniaque forme, avec 120 parties d'eau environ, une so-
résentant la même concentration que le produit commer-
t-à-dire de densité 0,930 (21° Baumé). Ces chiffres peuvent
e base pour déterminer la quantité d'eau à introduire
ppareil, lorsqu'on opère en décomposant le sel par la
einte. Quand on se contente de faire dégager par la cha-
gaz contenu dans la solution ordinaire, la quantité d'eau
yer est égale aux 79 centièmes du poids de la liqueur
ou aux 73 centièmes de son volume.

Essai. — La solution d'ammoniaque doit, lorsqu'elle est
tisfaire aux essais suivants.
est incolore. Elle se volatilise sans résidu quand on la
sur une lame de platine (*sels*). Chauffée avec un volume
chaux égal au sien, elle ne se trouble pas sensiblement
arbonique). Saturée par l'acide azotique pur, après avoir
due d'eau distillée, elle fournit une liqueur qui ne se
as par l'hydrogène sulfuré (*métaux proprement dits*) et

ne se trouble, même après un certain temps, ni par l'azo
d'argent (*chlore*), ni par l'azotate de baryte (*acide sulfuriq*

589. *Richesse des solutions d'ammoniaque.* — Le tableau suivant (Ca
indique le poids d'ammoniaque contenu dans 100 parties d'une solu
aqueuse de densité donnée à la température de 14°.

Densités.	AzH^3	Densités	AzH^3	Densités.	AzH^3	Densités.	Az
0,9959	1	0,9593	10	0,9283	19	0,9026	2
0,9915	2	0,9556	11	0,9251	20	0,9001	2
0,9873	3	0,9520	12	0,9221	21	0,8976	2
0,9831	4	0,9484	13	0,9191	22	0,8953	2
0,9790	5	0,9449	14	0,9162	23	0,8929	2
0,9749	6	0,9414	15	0,9133	24	0,8907	2
0,9709	7	0,9380	16	0,9106	25	0,8885	3
0,9670	8	0,9347	17	0,9078	26	0,8864	3
0,9631	9	0,9314	18	0,9052	27	0,8844	3

590. Combustion de l'ammoniaque. — Si on approche d'une flamme, l'
fice d'une éprouvette pleine d'ammoniaque et ouverte à l'air, le gaz ne
flamme pas. Si on mélange préalablement l'ammoniaque avec une quan
d'air quelconque, la combustion ne s'opère pas davantage. L'ammonia
n'est donc pas oxydée directement par l'air, c'est-à-dire par l'oxygène mél
d'azote, au moins dans les conditions précédentes.

Ce gaz brûle au contraire avec l'oxygène pur. Dans une éprouvette pl
d'oxygène, on introduit verticalement un tube que traverse un cou
d'ammoniaque. Ce tube est effilé vers son extrémité. Au moment où la po
pénètre dans l'éprouvette, on en approche une flamme de gaz ou de l
gie ; l'ammoniaque s'allume dans l'oxygène au contact de cette flamme
on fait pénétrer le tube jusqu'au fond du récipient, la combustion cont
tant qu'il reste de l'oxygène. Les produits sont de la vapeur d'eau e
l'azote :

$$\underset{4\text{ vol.}}{AzH^3} + \underset{3\text{ vol.}}{3O} = \underset{6\text{ vol.}}{3HO} + \underset{2\text{ vol.}}{Az}.$$

Il se forme en même temps des traces d'acide azotique. Il est essen
d'éviter de laisser l'ammoniaque s'échapper dans l'éprouvette avant q
l'enflamme, ce gaz formant avec l'oxygène des mélanges explosibles.

Une autre manière plus simple, mais un peu dangereuse, de faire l'e
rience, consiste à chauffer doucement, dans une fiole à fond plat, un tie
son volume environ de solution aqueuse d'ammoniaque, jusqu'à ce q
liquide émette un courant régulier de gaz ammoniac, puis à diriger au
de cette fiole, par un tube de verre vertical, un courant rapide d'oxyg
lorsqu'on enflamme le mélange gazeux qui s'échappe de l'orifice de la
il continue à brûler. Cette expérience peut donner lieu à des explosions

'oxygène est en excès dans le mélange gazeux : or, quand le même
ent se trouve en défaut, c'est-à-dire quand le dégagement d'ammoniaque
rop rapide ou qu'il entraîne beaucoup de vapeur d'eau, la flamme
nt.

formule précédente indique la composition d'un mélange explosible
gène et d'ammoniaque : quand, en effet, on introduit dans une éprouvette
élange de 4 volumes d'ammoniaque et de 3 volumes d'oxygène et qu'on
mme, une détonation se produit.

91. Amalgame d'ammonium. — Lorsqu'on met en contact une
tion de chlorhydrate d'ammoniaque avec de l'amalgame de so-
n, il se produit du chlorure de sodium et une masse volumi-
se, pâteuse, d'aspect métallique, désignée d'ordinaire sous le
d'amalgame d'ammonium.

n moyen simple de produire cet amalgame consiste à intro-
e dans un tube de verre, de 30 centimètres de longueur et
5 à 20 millimètres de diamètre, 2 centimètres cubes d'amal-
e de sodium contenant 2 grammes pour 100 de métal alcalin,
verser ensuite 3 centimètres cubes d'une solution aqueuse et
rée de chlorhydrate d'ammoniaque, à boucher le tube avec le
ce et à l'agiter fortement pendant quelques secondes. Les deux
des mis en contact intime par une agitation rapide réagissent,
amalgame augmente de volume avec une rapidité telle, qu'il
t sortir presque immédiatement par l'orifice du tube qu'on a
é libre aussitôt après l'agitation. L'amalgame et la solution
pris froids ; lorsqu'ils sont tièdes, l'action est trop rapide
qu'on puisse agiter convenablement. D'ailleurs il est avan-
ux de faire varier un peu la richesse de l'amalgame de sodium
la température, sa teneur en métal alcalin devant être un
plus forte en hiver qu'en été.

2. L'*amalgame du sodium* se prépare facilement en introduisant un
connu de mercure dans un verre à pied et en plongeant rapidement
ce métal le sodium découpé en fragments parfaitement dépouillés de
res étrangères. Chaque morceau de sodium étant piqué à l'extrémité
percerette (§ 478), puis enfoncé d'un seul coup jusqu'au fond du mer-
et même légèrement écrasé contre la paroi de verre, le frottement
ant de cette dernière manœuvre rend nets quelques points de la surface
dium et provoque la combinaison des deux métaux ; celle-ci s'effectue
sant entendre un bruit particulier et en développant beaucoup de cha-
on se borne à déposer le sodium à la surface du mercure, non seu-
les pertes par oxydation à l'air sont considérables, mais encore on
à des projections. La température s'élève tellement au contact des

deux métaux, que le pétrole qui mouille le sodium s'enflamme si on pas enlevé soigneusement.

En hiver, il est utile de chauffer un peu le mercure avant d'y introdu premier morceau de sodium.

593. Action du chlore sur l'ammoniaque. — (Voy. *Ch* § 657.)

4.

SOUFRE

Équiv. : S = 16 = 1 *vol.* *P. atom.* : S = 32 = 2 *vol.*

594. *Solide*, jaune, fragile, sans odeur ni saveur. Connu de toute antiquité.

Dimorphe : 1° cristallise d'ordinaire au-dessous de 110°, en octaèdres ortho biques, *fusibles* à 114°,5, de *densité* 2,072, et à *chaleur spécifique* 0,1776; 2° c lise au-dessus de 110°, en prismes clinorhombiques, *fusibles* à 120°, de *densité* et à *chaleur spécifique* plus élevée que celle de la première forme.

Point d'ébullition : 440°.

Densité de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : mesurée à 500°, 6,654 par r à l'air, et 96,1 par rapport à l'hydrogène; mesurée à 1000°, 2,22 par rap l'air et 31,75 par rapport à l'hydrogène.

Insoluble dans l'eau. *S'électrise* négativement quand on le frotte avec de la la

PROPRIÉTÉS

595. Fusion. — Dans un creuset de terre réfractaire n° 7, introduit 100 grammes de soufre en canon, préalablement conc et l'on chauffe doucement le creuset en l'entourant de quel charbons. Lorsque la température a atteint 120°, toute la m est fondue et transformée en un liquide ayant l'apparence fluidité de l'huile. Si l'on continue à chauffer, on observe les p nomènes suivants : jusqu'à 150°, le liquide se fonce en coul passe du jaune au rouge brun, et s'épaissit de plus en plus; 200°, il est devenu tellement visqueux, que le creuset peut être tourné sans que la masse brune qu'il renferme, s'écoule; à de 250°, il devient de nouveau plus fluide et subit en quelque une nouvelle fusion; à 300°, il est redevenu presque aussi qu'à 120°; enfin à 440°, il entre en ébullition. Il est bon, pe seconde partie du chauffage, de recouvrir le creuset de vercle pour éviter la combustion du soufre. Le point i pour bien constater ces modifications, est de faire agir lentement.

èmes phénomènes s'observent, mieux encore peut-être, s un ordre inverse, lorsqu'on laisse refroidir le creuset : bouillant s'épaissit d'abord, puis se liquéfie de nouveau, cristallise vers 110°. Il est possible, à partir de 350°, de dans la masse un thermomètre à mercure, préalablement our éviter sa rupture. On observe alors les diverses tempé- ui correspondent aux changements d'état dont il s'agit.

OUFRE PRISMATIQUE. — Le soufre fondu, cristallise comme d'être dit, quand on le laisse refroidir complètement. en effet, d'abandonner à lui- e creuset fermé contenant du ndu, pour voir, lorsque la tem- devient voisine de 110°, des s jaunes se former à la surface set, et se développer vers la entrale, autour de laquelle elles t rayonner. Ces aiguilles sont t plus belles et présentent les du prisme clinorhombique avec t plus de netteté, que le refroi- nt s'est fait plus lentement. On ter également toute agitation du . A un moment donné, les cris- e la surface se rejoignent au e former une croûte solide ; on e alors deux ouvertures dans cette aux extrémités d'un même diamètre, en la perçant avec e de fer chauffée vers 200°. Inclinant ensuite le creuset dans de l'une des ouvertures, on fait écouler le soufre resté puis on le laisse égoutter complètement. Enlevant alors couteau la croûte qui cache l'intérieur du creuset, on aper- te la paroi de celui-ci recouverte de belles aiguilles de rismatique (*fig.* 260), que leur couleur jaune de miel et nsparence distinguent nettement du soufre en canon dont rti.

FIG. 260.
Soufre prismatique.

forme cristalline du soufre étant instable à la tempéra- inaire, si l'on abandonne le creuset à lui-même, après s variable, quelques heures d'ordinaire, on voit les

aiguilles devenir opaques en certains points, et prendre la teinte claire, dite *jaune de soufre ;* le soufre prismatique se change en soufre octaédrique. Les taches ainsi formées gagnent peu à peu, de proche en proche, et finissent par envahir toute la cristallisation.

On peut également opérer la fusion à basse température et la cristallisation, dans une capsule de porcelaine.

597. Soufre octaédrique. — Dans un flacon de 500 centimètres cubes, bien sec, on introduit 250 grammes de sulfure de carbone et 120 grammes de soufre en canon concassé. Après avoir bouché exactement le flacon avec un liège, on l'abandonne à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, en l'agitant toutefois de temps en temps. Le soufre se dissout peu à peu, en laissant un résidu qui se dépose. On décante la liqueur claire, ou même on la filtre dans un entonnoir recouvert d'une lame de verre pour éviter la déperdition du sulfure de carbone qui est extrêmement volatil. On place la solution limpide dans un matras à fond plat, choisi à col étroit et long; si pendant la manipulation, elle s'est troublée par le dépôt d'un peu de soufre, on lui rend sa limpidité en l'additionnant de quelques centimètres cubes de sulfure de carbone. On recouvre enfin l'orifice du matras par un morceau de papier à filtrer que l'on fixe sur les bords, et on dépose le tout dans un endroit froid, dont la température soit peu variable et dans lequel la vapeur de sulfure de carbone ne puisse se trouver enflammée par aucun foyer. Le dissolvant s'évapore avec lenteur dans ces conditions, et bientôt on voit des cristaux de soufre, octaédriques et transparents, se déposer sur le fond du matras et augmenter progressivement de volume. Après un certain nombre de jours, quand le niveau du liquide a baissé au point de se rapprocher du sommet des cristaux, on enlève le papier, on ferme le matras par un bouchon, et en l'inclinant doucement, on fait écouler dans son col ce qui reste de la solution. Les cristaux étant égouttés, sans redresser le vase, on écarte le bouchon, et on fait sortir le liquide. On laisse évaporer les dernières traces de sulfure de carbone, puis on applique à la surface du matras, sur un point où le verre n'est en contact avec aucun cristal de soufre et que l'on a rayé avec un couteau à couper le verre (§ 158), l'extrémité d'une baguette de verre chauffée au rouge à la lampe d'émailleur : le verre se brise et il est alors facile d'isoler les cristaux octaédriques. Toutefois ces cristaux ne doivent pas être tenus longtemps dans les doigts, la chaleur de la main suffisant pour les briser, par suite de dilatations inégales dans leurs différentes parties.

On ne saurait trop insister ici sur les précautions à prendre quand on opère avec le sulfure de carbone : ce liquide, très volatil à la température ordinaire, donne des vapeurs qui forment avec l'air des mélanges explosibles; son maniement est d'autant plus dangereux que la température à laquelle il s'enflamme est relativement peu élevée. Il est donc nécessaire que toute l'opération soit faite hors de portée du feu.

598. Soufre mou. — Lorsqu'on a fondu du soufre dans un

son apparence habituelle, c'est-à-dire en formant une
une clair, dure et fragile. Quand au contraire on le verse
au alors qu'il se trouve en seconde fusion, c'est-à-dire
0° et 440°, le filet mince de liquide, en se refroidissant
ment, reste mou, transparent, d'un jaune rougeâtre; le

Fig. 261. — Soufre mou.

semi-solide est élastique et peut s'étirer entre les doigts,
nte plus ou moins, à ce point de vue, les propriétés du
ouc. C'est lorsque la trempe a été opérée dans le voisi-
point d'ébullition, c'est-à-dire un peu au-dessous de 440°,
ropriétés du soufre mou sont le plus tranchées.
lonné à lui-même à la température ordinaire, le soufre
modifie lentement : après quelques jours, il est redevenu

d'abord, pour éviter les soubresauts. A une température assez élevée, de l'anhydride sulfureux se dégage; il est engendré par la réaction suivante :

$$Cu + 2SO^3,HO = SO^2 + SO^3,CuO + 2HO.$$

Tout d'abord la liqueur noircit, ce qui tient à la formation d'un oxysulfure de cuivre noir; mais ce composé disparaît bientôt, et, finalement, il ne reste plus dans le ballon que du sulfate de cuivre.

Lorsque le dégagement gazeux a commencé, on supprime immédiatement le feu, la réaction devenant tumultueuse et le liquide du ballon fournissant une mousse abondante qui tend à s'échapper par le tube à dégagement. Lorsque l'effervescence est calmée, on chauffe de nouveau, mais très doucement, de manière à produire un dégagement de gaz régulier.

Avec la tournure de cuivre, l'opération est toujours difficile à conduire. Il est préférable de faire usage de lames de cuivre de 1 millimètre à 1 millimètre 1/2 d'épaisseur et coupées en fragments. La réaction est alors plus régulière, la chaleur produite se répartissant mieux dans la masse du cuivre; mais il faut éviter tout mouvement brusque de l'appareil, le verre mince du ballon étant facilement brisé par les morceaux pesants du métal. Lorsqu'on emploie les lames de cuivre, il faut en prendre un poids plus fort que celui indiqué plus haut, à cause de la faiblesse relative de leur surface.

Le gaz sulfureux se dégage jusqu'à ce que le contenu du ballon soit presque complètement solidifié.

Si l'on se propose d'avoir de l'anhydride sulfureux pur, on interpose entre le ballon producteur de gaz et le tube à dégagement un flacon laveur (§ 419) contenant de l'eau qui arrête les particules d'acide sulfurique ou de sel de cuivre entraînées mécaniquement. A la suite du flacon laveur se trouve un tube en U, garni de chlorure de calcium desséché, destiné à arrêter la vapeur d'eau.

La densité du gaz sulfureux étant deux fois plus grande que celle de l'air, il est possible d'en remplir un vase, par déplacement de l'air de bas en haut (§ 413). Il suffit, en effet, de faire pénétrer jusqu'au fond d'un flacon un tube à dégagement fournissant du gaz sulfureux, pour que celui-ci s'accumule dans le flacon en chas-

t devant lui l'air dont il prend la place. Toutefois, à moins on n'opère à l'air libre, cette manière de faire est rendue très nible par l'odeur et les propriétés désagréables du gaz que l'on t laisser perdre en quantité notable, pour assurer l'expulsion nplète de l'air.

e sulfate de cuivre formé peut être recueilli et purifié (voy. *lfate de cuivre*).

03. Les inconvénients résultant de la présence du gaz sulfureux dans nosphère, rendent souvent très précieux l'emploi d'un dispositif permet- d'envoyer à volonté ce gaz, soit dans les s où l'on en fait usage, soit, entre-temps, s une cheminée d'appel qui l'entraîne au ors de la pièce. L'un des plus simples parmi dispositifs de ce genre (fig. 262) consiste ntiellement dans l'adjonction au tube ab- teur ordinaire DD′, fixé au flacon laveur par mple, d'un second tube TT′ auquel on adapte tube de caoutchouc mettant l'appareil à gaz ureux en communication avec une cheminée rage artificiel dans laquelle on l'engage, ou ne avec l'extérieur du bâtiment; enfin chacun deux tubes est muni d'un robinet de verre u R′. En ouvrant ou fermant convenablement robinets, on dirige le gaz sulfureux, soit vers ube à dégagement proprement dit, soit vers tuyaux de ventilation.

Fig. 262.
Tube de secours pour appareils à gaz sulfureux.

n robinet à trois voies, dont deux bran- s s'interposent sur un tube à dégagement que, et communiquant par son troisième orifice avec une cheminée à ge énergique, est d'un fonctionnement encore plus simple.

es dispositions sont à recommander pour tous les gaz incommodes. D'ail- rs, lorsqu'il s'agit d'appareils ne servant que pendant peu de temps et gaz dépourvus d'action marquée sur le caoutchouc, les deux robinets de re peuvent être remplacés par des tubes de caoutchouc que l'on écrase, par conséquent que l'on ferme, au moyen d'une pince de Mohr (fig. 19,). Une pince à vis (§ 466, fig. 230) est encore préférable parce qu'elle permet seulement de fermer les tubes, mais encore de régler la section de s orifices d'écoulement.

04. Par l'acide sulfurique et le mercure. — Quand dans la prépara- précédente, on substitue au cuivre un poids double de mercure, l'opéra- se fait avec une plus grande régularité. Il se produit du sulfate de oxyde de mercure :

$$Hg + 2SO^3,HO = SO^2 + SO^3,HgO + 2HO.$$

605. Par l'acide sulfurique et le charbon. — Le gaz engendré par les procédés qui viennent d'être indiqués, est de l'anhydride sulfureux pur. La méthode suivante, très usitée à cause de sa grande régularité, donne un mélange de gaz sulfureux et de gaz carbonique.

On se sert d'un appareil semblable à celui dans lequel on fait réagir le cuivre et l'acide sulfurique (§ 602). On introduit dans le ballon 120 grammes d'acide sulfurique concentré (66 centimètres cubes) et 20 grammes environ de charbon de bois, concassé en fragments de la grosseur d'un pois. On relie le ballon à un flacon laveur contenant un peu d'eau, puis on chauffe. Le charbon s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique qu'il transforme en anhydride sulfureux :

$$2\,SO^3,HO + C = 2\,SO^2 + CO^2 + 2\,HO.$$

Ce mode de production de l'anhydride sulfureux est surtout avantageux quand il s'agit de faire intervenir ce corps dans des réactions où le gaz carbonique ne peut jouer aucun rôle, quand on veut, par exemple, transformer des carbonates alcalins en sulfites. Il se prête encore, mais moins bien, à la préparation de l'anhydride liquide.

606. Par l'acide sulfurique et le soufre. — En substituant au charbon son poids de fleur de soufre ou de soufre en canon pulvérisé, on obtient un dégagement régulier de gaz sulfureux (M. Melsens). La réduction est opérée par le soufre qui se transforme lui-même en gaz sulfureux :

$$2\,SO^3,HO + S = 3\,SO^2 + 2\,HO.$$

Cette méthode élégante présente l'inconvénient de ne fournir qu'un dégagement de gaz assez lent quand on la pratique en petit et dans des vases de verre. Il faut, en effet, éviter l'obstruction du tube à dégagement par le soufre; or celui-ci n'agit sur l'acide sulfurique qu'à une température élevée, à laquelle il se trouve entraîné assez abondamment par le gaz, jusque dans le tube à dégagement. Elle est au contraire fort avantageuse lorsqu'on opère sur de grandes quantités et dans des vases de fonte.

II. — LIQUÉFACTION

607. Tous les procédés indiqués ci-dessus peuvent servir à la préparation de l'anhydride à liquéfier. Quel que soit celui auquel on s'adresse, il est indispensable que le gaz soit préalablement lavé à l'eau, puis desséché. Dans ce

on lui fait traverser un tube en U ou une colonne à dessécher, remplis de rure de calcium concassé.

gaz sec est dirigé dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant de e et de sel marin (§ 143). Sous l'influence de l'abaissement de tempé-re produit, il se liquéfie (Bussy).

disposition la plus simple consiste à prendre un matras d'essayeur, ou x un ballon à long col que l'on place verticalement dans l'axe d'un vase drique; on garnit ensuite celui-ci du mélange de glace et de sel. On fait er au fond du matras ou du ballon un tube vertical amenant l'anhydride reux. Le mélange réfrigérant entourant à la fois la panse et la plus grande e du col du ballon, le gaz se trouve suffisamment refroidi, et par suite fié, avant d'avoir traversé l'appareil. Le liquide s'accumule peu à peu et l la température du mélange qui l'entoure; il favorise dès lors beaucoup quéfaction du gaz qui le traverse. Si l'on ne fait pas un usage immédiat de ydride sulfureux liquide, lorsque le ballon en contient les deux tiers de volume, on le débarrasse du tube d'arrivée du gaz, et sans le sortir du nge réfrigérant, on étire l'extrémité de son col à la lampe d'émailleur. et de flamme sur la partie étranglée scelle ensuite le ballon. Celui-ci après refroidissement du verre, être enlevé du mélange réfrigérant nservé dans un lieu froid. Pour faire usage de son contenu, il suffira, s l'avoir refroidi de nouveau, de briser avec une pince la pointe étirée. aison de la tension élevée que possède le liquide à la température ordi-, il est nécessaire de faire choix de vases résistants.

l'opération doit être menée rapidement, et surtout si l'on agit sur de ydride sulfureux mélangé de gaz carbonique non liquéfiable dans ces itions (§ 605), il est bon de faire communiquer l'orifice de sortie du tube un flacon laveur, contenant une solution concentrée de carbonate de e. Cette dernière arrête l'anhydride sulfureux qui s'échappe.

est plus commode de se servir, comme vase de condensation, d'un tube à trois branches, disposé comme il a été dit plus haut (§ 145, fig. 83) et uré d'un mélange réfrigérant; il est nécessaire, dans ce cas, de rempla-e matras *m*, qui reçoit l'anhydride sulfureux condensé, par le ballon à er, que l'on tient lui-même plongé dans un vase cylindrique garni de nge réfrigérant.

tension de vapeur du gaz liquéfié, n'est pas très considérable aux tempé-es habituelles; les vases où l'on conserve le liquide n'ont jamais à sup-r normalement des pressions supérieures à 4 atmosphères. La tension apeur de l'anhydride sulfureux est, en effet, de 1,5 atmosphère à 0°, de nosphères à 7°, de 3 atmosphères à 18°, de 4 atmosphères à 26°, de 4,5 sphères à 30°, etc.

8. Depuis quelques années on se sert, pour conserver l'anhydride sulfu-liquide, de vases fermés par des robinets de verre (fig. 263, A). Il suffit s remplir de gaz liquéfié, en les plongeant dans un mélange réfrigérant n les faisant traverser par un courant d'anhydride gazeux, puis de fer-les robinets, pour avoir à sa disposition, à un moment quelconque, de ydride sulfureux, soit liquide, soit gazeux. Si, en effet, on incline l'ap-

pareil de manière à amener le liquide au contact de l'un des robinets, et qu'on ouvre doucement celui-ci, l'anhydride s'échappe immédiatement, une pression notable existant dans le récipient. Quand au contraire on laisse le tube dans sa position normale, qu'on fixe à une de ses ouvertures, par un caoutchouc, un tube à dégagement recourbé deux fois et aboutissant sur une cuve à mercure, le gaz comprimé dans l'appareil, s'écoule lorsqu'on ouvre lentement le robinet ; l'anhydride se vaporisant sans cesse, le dégagement gazeux se prolonge jusqu'à disparition du liquide. Si, par suite du refroidissement dû à l'évaporation, le courant gazeux se ralentit, il suffit de plonger le bas du tube dans l'eau froide, pour rendre au dégagement sa rapidité.

Étant données les difficultés que l'on éprouve à produire, par les méthodes ordinaires, un courant de gaz sulfureux parfaitement régulier, étant donnés aussi les inconvénients qu'il y a pour l'opérateur à laisser échapper ce gaz dans l'atmosphère, ce mode opératoire présente de grands avantages. Il faut seulement que l'appareil soit suffisamment résistant et qu'on ait soin, lorsqu'il est garni, de le conserver dans un endroit froid.

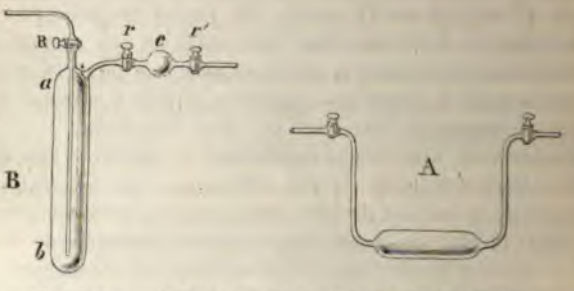


FIG. 263. — Tubes pour anhydride sulfureux liquide.

D'ailleurs la forme de l'appareil peut être variée. Celle qui est représentée en B (fig. 263) est recommandable. Lors du remplissage, on plonge le cylindre *ab* tout entier dans le mélange réfrigérant et, les 3 robinets R, *r* et *r'* étant ouverts, on fait passer le gaz à liquéfier. L'ampoule *c* permet de prélever dans le réservoir une quantité de liquide limitée : ouvrant le robinet *r* qui la sépare de *ab*, *r'* étant fermé, on fait passer en *c* le volume voulu de liquide, puis on ferme le robinet de communication *r* ; il ne reste plus qu'à laisser échapper l'anhydride de l'ampoule en ouvrant le second robinet *r'* qui ferme celle-ci.

On peut enfin conserver l'anhydride sulfureux liquéfié dans des vases métalliques, tels que celui représenté dans la figure 87 (§ 149). Des vases de verre à fermeture siphoïde sont aussi employés dans l'industrie, qui liquéfie l'anhydride sulfureux par compression au moyen de pompes.

609. PROPRIÉTÉS DE L'ANHYDRIDE LIQUIDE. — L'anhydride sulfureux liquide bouillant à — 8° sous la pression $0^m,760$, disparaît avec une grande rapi

'on l'expose à l'air, et se transforme en gaz. Le changement d'état est pagné d'une absorption de chaleur considérable qui est utilisée pour r des températures très basses, et qu'on peut facilement mettre en ce. Toutefois les expériences à faire avec cette substance exigent que écautions spéciales mettent l'opérateur à l'abri de ses vapeurs délé- Elles doivent être faites sous une cage à tirage artificiel (§ 257) ou moins dans un courant d'air régulier et convenablement dirigé.

ans un verre renfermant de l'anhydride liquéfié, on introduit un petit essai contenant quelques centimètres cubes d'eau. L'anhydride entre llition et se maintient à —8°; il refroidit l'eau qu'il entoure et celle-ci le pas à se congeler.

i l'on verse directement quelques centimètres cubes d'eau dans de ride sulfureux, les mêmes phénomènes se produisent, mais instanta- , au contact des deux liquides. On doit éviter les projections dues au ment brusque d'un volume considérable de gaz.

a même expérience est plus saisissante encore si, au lieu de verser ride liquide dans un vase à la température ordinaire, on l'introduit ne capsule de platine chauffée au rouge vif par la flamme d'un chalu- à gaz. Le liquide prend aussitôt l'état sphéroïdal et sa température e au-dessous de — 8°. De l'eau qu'on y projette se congèle brusque- En retournant rapidement la capsule rouge de feu, on en fait tomber un glace volumineuse et boursouflée par le dégagement gazeux qui agne sa formation.

'abaissement de température est beaucoup plus considérable encore ieu de laisser bouillir le liquide, on provoque sa volatilisation rapide, diminuant la pression, soit en le soumettant à l'action d'un courant)n atteint ainsi la température très basse de —68° (§ 150).

III. — PROPRIÉTÉS

). Incombustibilité. — Une éprouvette étant remplie de ulfureux, on la retourne et l'on approche de son orifice une e allumée : le gaz ne s'enflamme pas. Il y a plus, si l'on ce la bougie dans l'intérieur de l'éprouvette, elle s'éteint.

Action de l'eau. — Le gaz sulfureux se combine à l'eau pour for- les hydrates doués de propriétés acides, et à l'existence desquels on e la grande solubilité de l'anhydride dans l'eau.

met cette solubilité en évidence en introduisant dans une éprouvette sur le mercure et pleine de gaz sulfureux, quelques centimètres cubes Pour cela on remplit d'eau un petit tube fermé par un bout et, après bouché avec le doigt et enfoncé dans la cuve à mercure, on l'ouvre éprouvette, en tournant son orifice vers celle-ci; l'eau monte jusqu'à ace du mercure. Par l'agitation, le gaz se dissout, le niveau du liquide et finalement le gaz disparaît.

612. Solution aqueuse. — Cette solution, dans laquelle on admet l'existence de l'hydrate qui constitue, à proprement parler, l'*acide sulfureux*, est un réactif fort usité. On la prépare dans un appareil de Woulf (§ 424, fig. 213). On produit le gaz dans un ballon B par une des méthodes précédemment indiquées (§ 602 à § 606) ; on le lave dans un premier flacon L, contenant un peu d'eau destinée à arrêter l'acide sulfurique et les sels entraînés, puis on le fait passer dans les flacons de Woulf W et V, garnis jusqu'à la moitié de leur volume, d'eau distillée, privée d'air par ébullition et refroidissement en vase clos. L'eau aérée, et par conséquent chargée d'oxygène, oxyderait lentement l'acide sulfureux et le changerait en acide sulfurique. On continue le courant gazeux jusqu'à ce que le gaz sulfureux s'échappe en abondance du flacon V.

La liqueur doit être conservée dans des vases bien bouchés à l'abri de l'oxygène de l'air (§ 614).

La production du gaz sulfureux par l'acide sulfurique et le charbon (§ 605) convient très bien pour cette préparation : le gaz carbonique chasse l'air de l'appareil et empêche l'oxydation du produit. La petite quantité d'acide carbonique qui se dissout est d'ailleurs sans inconvénient pour la plupart des usages.

La solubilité du gaz sulfureux dans l'eau diminuant avec la température, ce gaz se dégage si l'on chauffe sa solution aqueuse. Après quelque temps d'ébullition, l'eau ne renferme plus trace d'acide sulfureux.

L'acide sulfureux en solution et le gaz sulfureux en présence de l'eau sont doués de propriétés acides. Un papier de tournesol bleu, imbibé d'eau et plongé dans une éprouvette de gaz sulfureux, rougit immédiatement. Il en est de même lorsqu'on le mouille avec la solution aqueuse d'acide sulfureux. On peut encore constater la même propriété avec cette solution, en l'additionnant de teinture de tournesol, qu'elle rougit aussitôt. On verra plus loin que ces changements de couleur sont bientôt suivis d'une décoloration (§ 618).

613. Action de l'oxygène. — L'oxygène sec est sans action sur l'anhydride sulfureux, à moins qu'on ne fasse intervenir certains corps poreux, la mousse de platine ou la pierre ponce platinée, par exemple.

Dans un tube à gaz contenant de la mousse de platine, on fait passer multanément de l'oxygène venant d'un gazomètre, et de l'anhydride sulfu

a formule suivante :

$$SO^2+O=SO^3.$$

ette résistance à l'action de l'oxygène sec, que présente conditions ordinaires l'anhydride sulfureux, n'existe ue l'eau peut intervenir. L'acide sulfureux hydraté est ire un corps très oxydable.

lution d'acide sulfureux pure ne précipite pas quand ionne de quelques gouttes d'une solution de chlorure n. Mais si l'on verse le mélange en petite quantité, dans de grandes dimensions et qu'on l'agite avec l'air de ce ne tarde pas à se troubler de plus en plus. Le sulfate de i se précipite, montre la transformation de l'acide sulfu- cide sulfurique :

$$SO^2,HO+O=SO^3,HO.$$

our cette raison que la solution d'acide sulfureux doit arée et conservée à l'abri de l'oxygène de l'air.

acide sulfureux agit même comme *réducteur*. Une solu- tte de permanganate de potasse, additionnée de quelques 'acide sulfureux dissous, se décolore : l'acide permanga- ramené à un degré d'oxydation moins avancé et forme de protoxyde de manganèse ; l'acide sulfurique engendré décelé au moyen des sels de baryte.

Une solution d'acide iodique additionnée d'acide sulfureux en petite quantité est réduite en donnant de l'iode libre :

$$IO^5,HO + 5\,SO^2,HO = 5\,SO^3,HO + I + HO;$$

celui-ci bleuit l'empois d'amidon. Si l'on ajoute une plus grande proportion d'acide sulfureux, l'iode disparaît et se change en acide iodhydrique, comme il vient d'être dit.

Le bioxyde de plomb PbO^2, ou oxyde puce de plomb, est réduit par l'anhydride sulfureux et changé en sulfate de plomb :

$$PbO^2 + SO^2 = SO^3,PbO.$$

La réaction s'effectue rapidement quand on introduit l'oxyde dans un flacon plein de gaz sulfureux sec : pour cela, on fixe à l'extrémité d'une tige de fer une petite cupule faite de toile métallique ; on place sur cette cupule une faible quantité de bioxyde, enveloppé d'un morceau aussi petit que possible de mousseline fine, et l'on plonge le tout dans le gaz (fig. 237, A, § 500). La réaction se fait avec dégagement de chaleur et de lumière ; l'oxyde brun se change en sulfate blanc.

616. C'est encore une action réductrice que l'anhydride sulfureux exerce sur l'acide azotique. On laisse tomber quelques gouttes d'acide azotique concentré dans un flacon contenant du gaz sulfureux sec. Aussitôt des vapeurs rutilantes apparaissent et leur quantité augmente si, en inclinant et en tournant convenablement le flacon, on mouille ses parois avec l'acide. L'acide azotique est réduit à l'état d'hypoazotide par l'anhydride sulfureux, qui devient acide sulfurique :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

Le contenu du flacon étant dissous dans l'eau, donne un précipité de sulfate de baryte par addition de chlorure de baryum.

Le même fait peut être mis en évidence en dirigeant, au fond d'un petit matras chauffé contenant quelques centimètres cubes d'acide azotique, un courant d'anhydride sulfureux. Il se dégage en abondance des vapeurs rutilantes, et le contenu du matras, additionné d'eau, présente bientôt la réaction caractéristique de l'acide sulfurique.

7. Action sur les matières colorantes. — Un grand bre de couleurs d'origine organique, sont altérées par l'acide ıreux, et transformées par lui en composés incolores.

es roses ou des violettes placées sous une cloche dans laquelle ait brûler un petit fragment de soufre déposé sur une coupelle erre, se décolorent peu à peu sous l'influence de l'acide sulfu- x produit. On peut obtenir le même résultat en plongeant fleurs fraîches dans une éprouvette contenant du gaz sul- eux.

a matière colorante n'est pas détruite, elle est seulement mo- ée, tout au moins lorsqu'on n'a pas prolongé trop longtemps tion du réactif : si en effet, on expose pendant quelques instants rose décolorée par l'acide sulfureux, dans de l'air mélangé de ore ou de vapeurs nitreuses, réactifs susceptibles de trans- ner l'acide sulfureux en acide sulfurique, la coloration de leur reparaît. Avec les violettes, un phénomène analogue se ifeste, toutefois la matière colorante violette ne se reprodui, inaltérée, les acides la faisant passer au rouge : les fleurs olorées deviennent donc rouges.

u contact de l'acide sulfureux en solution, le papier et la tein- de tournesol sont, a-t-il été dit plus haut (§ 612), rougis édiatement. Par un contact prolongé pendant quelques mo- ts, la coloration rouge disparaît.

ne décoction de campêche, très diluée et additionnée d'une te de lessive de soude, est un réactif des plus sensibles pour re en évidence les propriétés décolorantes de l'acide sulfu- . Sa teinte rouge foncé disparaît immédiatement au contact e dernier.

18. Action des alcalis. — L'acide sulfureux qui résulte de l ratation de l'anhydride, étant bibasique, S^2O^4,2 HO ou $S^2H^2O^6$, ne avec les bases deux classes de sels : les sulfites neutres, $^2O^6$, et les sulfites acides ou bisulfites, S^2HMO^6 (Voy. *Sulfite oude* et *Bisulfite de soude*).

B. — Anhydride sulfurique.

Éq. : $SO^3 = 40 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $S^2O^6 = S\overline{O}^3 = 80 = 4$ *vol.*

Composé cristallisé en longues aiguilles soyeuses, découvert par Bussy, et pré-

sentant *deux états allotropiques :* dans un cas, fusible à + 16° et bouil
dans l'autre cas, fusible vers + 50° et volatilisable dès cette températur

Densité à + 20° : 1,97.

Densité de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 2,76 par rapport à
par rapport à l'hydrogène.

PRÉPARATION

620. Par l'anhydride sulfureux et l'oxygène. — L'anhydride
et l'oxygène secs s'unissent directement, sous l'influence simultan
chaleur et de certains corps poreux :

$$SO^2 + O = SO^3.$$
2 vol. 1 vol. 2 vol.

Dans un flacon d'un demi-litre, muni de deux tubulures, on place
timètres cubes d'acide sulfurique concentré. A chacune des tubu
adapté, au moyen d'un bouchon percé, un tube à gaz plongeant jusq
du flacon, les deux tubes étant de même diamètre. Au goulot centr
un tube abducteur, recourbé une fois, coupé au-dessous du boucho
en communication par un joint de caoutchouc, avec une colonne à
contenant de la ponce sulfurique. Enfin, la colonne est elle-même ré
tement à un tube en verre de Bohême, de 10 à 15 millimètres de
de 50 centimètres de longueur, et recourbé à angle droit en son m
branche de ce tube qui est rattachée à la colonne, est disposée hor
ment ; on la remplit sur 5 ou 6 centimètres de longueur, avec de l
de platine, ou mieux avec de l'*amiante platinée* (1) qu'on comprim
ment entre deux tampons d'amiante. La branche verticale du même tu
aboutir au fond d'un flacon bien sec, entouré de glace, et disposé
bouché en verre après l'expérience. La partie du tube en verre de
qui contient l'amiante platinée, étant entourée d'une toile métalliq
chauffe sur une rampe à gaz; en même temps, on fait arriver par
tubulures du flacon laveur, un courant d'oxygène sec, et par l'autre,
rant d'anhydride sulfureux sec : les deux gaz se mélangent dans le
arrivent desséchés à l'amiante platinée chaude. La combinaison s
et les vapeurs d'anhydride sulfurique vont se condenser dans le fl
elles forment peu à peu une masse cristalline.

Le courant gazeux doit être absolument sec; c'est là une condit
faut mettre tous ses soins à remplir; il est nécessaire que la colonn
sécher présente un développement suffisant, et que la ponce s
qu'elle renferme ait été récemment préparée (§ 426).

(1) L'amiante platinée peut remplacer avantageusement, comme corps p
mousse de platine dans la plupart des circonstances. On l'obtient en imbibant
d'une solution un peu concentrée de chlorure de platine et ajoutant du chl
d'ammoniaque. On agite de manière à imprégner la masse d'une manière
puis on égoutte l'amiante, on la dessèche en la chauffant dans une capsule d
laine, et finalement on la calcine jusqu'au rouge sombre. Le platine réduit com
à l'amiante une teinte verdâtre.

oint non moins important est le réglage de la composition et de la ra-
lu courant gazeux. On doit, comme le montre la formule ci-dessus,
er 2 volumes de gaz sulfureux pour 1 volume d'oxygène, c'est-à-dire,
eux tubes qui amènent les gaz dans le flacon laveur sont de même dia-
deux bulles du premier gaz pour une bulle du second. Enfin le courant
pas être trop rapide : on peut se fixer à cet égard sur le dégage-
azeux qui se produit à l'orifice du vase où se condense l'anhydride
ue, dégagement qui doit être sensible, mais peu abondant. On
beaucoup la production d'un mélange gazeux de composition con-
en préparant à l'avance l'oxygène et en l'emmagasinant dans un
tre.
roduit brunit énergiquement si le vase où il se condense n'a pas été
ement nettoyé de toute trace de substance organique.
s'agit simplement de montrer les vapeurs blanches, caractéristiques,
rnit à l'air l'anhydride sulfurique, on fait passer le mélange des gaz
iner, au travers d'un tube à amiante platinée, droit et ouvert à l'air
orifice un peu étranglé. Les deux gaz s'échappant après avoir traversé
froid, sont invisibles dans l'atmosphère; dès qu'on chauffe l'amiante
e, ils donnent, au contraire, d'épaisses fumées blanches.

Par distillation de l'acide sulfurique fumant. — L'acide sul-
fumant, appelé aussi *acide sulfurique de Nordhausen* ou *acide*
ique de Saxe, est une dissolution d'anhydride sulfurique dans l'acide
que monohydraté (§ 622). Ce mélange est d'ordinaire peu riche en
ide; toutefois, lorsqu'on le chauffe entre 80° et 100°, il fournit de l'an-
e qui se volatilise.
noyen d'un tube à entonnoir (fig. 256, § 575), on introduit dans la panse
cornue en verre de 750 centimètres cubes, 500 grammes d'acide sul-
fumant. Cette cornue a été choisie munie d'un col allongé qu'on engage
au fond d'un flacon de 500 centimètres cubes, la partie conique du col
cornue fermant presque exactement le flacon. On dispose la cornue sur
rneau, en la protégeant par une toile métallique, et on place le flacon
n vase où on l'entoure de glace. On chauffe doucement la cornue : l'an-
e distille et va se condenser dans le flacon. Celui-ci est ensuite fermé
bouchon à l'émeri.
n veut donner à l'expérience une plus grande netteté, en augmentant
ndement, on peut distiller une première dose d'acide fumant, en re-
nt les produits volatilisés jusque vers 150°, dans une seconde placée
e flacon, puis opérer avec cette seconde dose ainsi qu'il a été dit plus

2. Par le sulfate de sesquioxyde de fer. — L'appareil
oyé consiste en une cornue de grès réfractaire, de 250 centi-
es cubes, au col de laquelle on adapte, au moyen d'un bou-
percé, une allonge de verre; celle-ci s'engage elle-même
le col d'un ballon de 500 centimètres cubes, tubulé et à long

col, dont la tubulure est fermée par un bouchon portant u droit et long (fig. 152, § 248).

On introduit dans la cornue 150 grammes de sulfate oxyde de fer bien sec, puis on la dispose dans un four réverbère, le ballon étant plongé dans une terrine pleine On chauffe la cornue au rouge ; le sulfate de sesquioxyde d détruit en donnant de l'anhydride sulfurique qui passe ballon, et du sesquioxyde de fer ou *colcothar* qui reste cornue :

$$Fe^2O^3,3SO^3 = Fe^2O^3 + 3SO^3.$$

Si le sel ferrique n'a pas été complètement desséché, l'e renfermait hydrate une partie de l'anhydride.

La présence du sulfate de protoxyde de fer dans le su sesquioxyde est sans inconvénient lorsque ce sel a été ment privé d'eau ; il se dédouble alors en anhydride sulf anhydride sulfureux et sesquioxyde de fer :

$$2SO^3,FeO = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3.$$

Le sulfate de protoxyde de fer peut même être subst sulfate de sesquioxyde dans l'expérience précédente. Tout le sulfate de protoxyde de fer cristallisé, $SO^3,FeO + 7H$ facilement 6 équivalents d'eau de cristallisation lorsq chauffe à 100°, il retient énergiquement, jusqu'à 300°, le 7° lent ; or le sel imparfaitement desséché, fournit par calc de l'acide sulfurique hydraté et de l'eau, en même temps l'anhydride sulfureux et du sesquioxyde de fer.

$$2(SO^3,FeO + HO) = SO^2 + SO^3,HO + Fe^2O^3 + HO.$$

Il est donc nécessaire de chasser toute l'eau de cristall en soumettant le sel à une calcination modérée sur une de tôle, au contact de l'air. Il est même avantageux de l'action de la chaleur jusqu'à l'apparition des vapeurs b d'anhydride ; le sulfate de protoxyde se trouve alors tra en sous-sulfate de sesquioxyde :

$$2(SO^3,FeO + HO) = SO^2 + SO^3,Fe^2O^3 + 2HO.$$

e sous-sulfate de sesquioxyde de fer est ensuite détruit par la eur en sesquioxyde de fer et anhydride sulfurique :

$$SO^3,Fe^2O^3 = Fe^2O^3 + SO^3.$$

'est l'ensemble de toutes les réactions précédentes qui se luit dans la fabrication du mélange d'anhydride sulfurique et ide sulfurique monohydraté, connu sous le nom d'*acide sulque de Nordhausen*.

C. — Acide sulfurique.

v. : SHO^4 ou $SO^3,HO = 49$. *P. mol.* $= S^2H^2O^8$ ou $S^2O^6,2HO = SH^2O^4 = 98$.

Synonymes : Acide sulfurique monohydraté, acide sulfurique anglais, huile de iol, acide vitriolique.

de huileux et incolore, déjà signalé au dixième siècle par Abou-Bekr.

té : 1,854 à 0°; 1,842 à 12°; 1,830 à 24°.

fiable par le froid; *point de fusion* : + 10°,5.

d'ébullition : 338°.

té de vapeur mesurée à 440°, ramenée à 0° et à la pression 0m,760 : 1,74 par port à l'air; 25,1 par rapport à l'hydrogène (8 vol.).

mbine à l'eau en donnant l'*acide sulfurique bihydraté*, $SHO^4 + HO$ ou $SO^3,2HO$ tallisable en prismes rhomboïdaux obliques, fusible à + 7°,5 en un liquide de sité 1,788 à 17°,5, bouillant à 224°.

I. — PRÉPARATION

4. Par l'oxygène, l'acide sulfureux et l'eau. — (§ 614.)

5. Par l'acide azotique et l'anhydride sulfureux. — (§ 616.)

6. Par les vapeurs nitreuses, l'air, la vapeur d'eau et l'acide sulfureux. — A l'orifice d'un grand ballon de verre de 5 ou 6 litres, on adapte bouchon de liège que traversent cinq tubes de verre. Les trois premiers, repés une fois, sont respectivement en relation : 1° avec un appareil produc- l'anhydride sulfureux; 2° avec un appareil producteur de bioxyde d'azote; ec un ballon contenant de l'eau portée à l'ébullition et fournissant de la ur d'eau; le quatrième tube qui, comme les précédents, pénètre jusqu'à ques centimètres du fond du ballon, est relié par un tube de caoutchouc à ppareil quelconque, susceptible de fournir un courant d'air, trompe souf-, soufflet d'émailleur, etc.; enfin, le dernier tube fait communiquer l'in- ur du ballon avec l'atmosphère et s'arrête un peu au-dessous du bouchon. it fonctionner lentement les appareils à bioxyde d'azote et à vapeur d'eau,

plus rapidement ceux à gaz sulfureux et à air. Le ballon se remplit aussitôt de vapeurs rouges.

On admet d'ordinaire que les phénomènes dus au contact des gaz ou vapeurs précédents, peuvent se résumer ainsi qu'il suit. Le bioxyde d'azote, en arrivant dans le ballon au contact de l'oxygène de l'air, se change en hypoazotide (§ 565) :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4,$$

dont les vapeurs rutilantes garnissent le ballon. Ces vapeurs entrent en contact avec la vapeur d'eau, sur laquelle elles réagissent ; il se produit de l'acide azotique et du bioxyde d'azote (§ 573) :

$$3AzO^4 + 2HO = 2AzO^5,HO + AzO^2.$$

Le bioxyde d'azote, en présence de l'air sans cesse renouvelé, rentre dans le même cycle de réactions, et se change ainsi complètement en acide azotique. Ce dernier n'a d'ailleurs lui-même qu'une existence éphémère. Aussitôt engendré, il réagit sur le gaz sulfureux (§ 616) qu'il oxyde et change en acide sulfurique, en passant lui-même à l'état d'hypoazotide :

$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

L'acide sulfurique se condense et s'accumule au fond du ballon, tandis que l'hypoazotide détruit par l'eau, comme il a été dit plus haut, se change finalement en acide azotique. De telle sorte que si l'azote de l'air qui s'échappe dans l'atmosphère par le dernier tube, n'entraînait pas de vapeurs nitreuses, il ne serait pas utile de renouveler le bioxyde d'azote introduit dans le ballon au commencement de l'opération, l'acide azotique se régénérant d'une manière indéfinie.

Telle est l'explication généralement adoptée, de la formation de l'acide sulfurique dans ces circonstances. Il paraît cependant que l'acide azoteux qui ne figure pas dans les réactions précédentes, agit directement, ainsi que l'hypoazotide, sur le gaz sulfureux, qu'ils transforment en acide sulfurique :

$$AzO^4 + 2SO^2 + 2HO = 2SO^3,HO + AzO^2;$$

$$AzO^3 + SO^2 + HO = SO^3,HO + AzO^2.$$

Le bioxyde d'azote, mis en contact avec une quantité d'oxygène limitée, reproduit ses générateurs, dans des proportions respectives, qui varient avec les conditions de l'expérience. Dans tous les cas, les composés nitrés se retrouvent après l'oxydation du gaz sulfureux, comme auparavant. Ils ne servent en quelque sorte que d'intermédiaire entre celui-ci et l'oxygène.

627. Le même appareil permet de montrer la formation de la combinaison connue sous les noms de *cristaux des chambres de plomb* ou de *sulfo*

rosyle, S^2O^6,AzO^3,HO. Ces cristaux résultent de l'union de l'hypoazotide
c le gaz sulfureux et une faible quantité d'eau :

$$2\,SO^2 + AzO^4 + HO = S^2O^6,AzO^3,HO.$$

i, en effet, on supprime presque complètement, dans l'expérience précé-
te, le courant de vapeur d'eau, et qu'on diminue un peu l'afflux de l'air, on
les parois du ballon se tapisser de cristaux incolores, formés par les gaz
ne rencontrent dans l'appareil que fort peu de vapeur d'eau. On constate
lus que les vapeurs rutilantes disparaissent rapidement. La quantité des
aux formés étant devenue suffisante, on arrête tout à fait le courant d'air :
nosphère du ballon se décolore, les vapeurs nitreuses s'unissant à l'acide
reux.

our constater la destruction des cristaux par l'eau, on fait arriver abon-
ment la vapeur d'eau, en chauffant plus fortement le ballon qui la fournit ;
ristaux disparaissent avec effervescence. Ils se dédoublent d'abord en acide
rique et anhydride azoteux :

$$S^2O^6,AzO^3,HO + HO = 2\,SO^3,HO + AzO^3 ;$$

l'anhydride azoteux est lui-même changé par l'eau en bioxyde d'azote et
azotique :

$$3\,AzO^3 + HO = 2AzO^2 + AzO^5,HO.$$

le bioxyde d'azote, gaz incolore, s'oxyde si on vient de nouveau à in-
r de l'air dans le ballon, et fournit des vapeurs rutilantes d'hypoazotide.

II. — PURIFICATION

28. L'acide sulfurique du commerce, qui a été préparé dans
hambres de plomb, est souillé de nombreuses impuretés. Il
ient notamment du plomb, des vapeurs nitreuses ou de l'acide
reux, de l'arsenic et des sulfates de fer. On le purifie par les
édés suivants.

On ajoute à l'acide concentré du commerce, 3 ou 4 grammes
lfate d'ammoniaque cristallisé par kilogramme, et on le chauffe
une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il émette des vapeurs
ches abondantes ; les composés nitreux réagissent sur l'ammo-
ue du sel et se détruisent :

$$SO^3,AzH^4O + AzO^3 = SO^3,HO + 2Az + 3\,HO.$$

rès refroidissement partiel, on introduit dans la capsule 8 ou
rammes de bioxyde de manganèse granulé, par kilogramme

d'acide, et on chauffe jusqu'à l'ébullition, en agitant avec une baguette de verre. L'acide arsénieux se trouve oxydé et transformé en acide arsénique, lequel n'est pas volatil. On laisse refroidir, puis on introduit le liquide décanté dans une cornue de verre, au moyen d'un tube à entonnoir pénétrant jusqu'à la panse de la cornue (fig. 256, § 575), et on procède à la distillation. Dans ce but, la cornue est chauffée sur une grille métallique annulaire (fig. 264), qui permet d'élever sa température par les côtés et non par le fond ; on évite ainsi les soubresauts qui, à cause de la forte densité de l'acide, entraîneraient la rupture de l'appareil. Dans le même but, on introduit dans la cornue des fils de platine qui régularisent l'ébullition. Le col de la cornue s'engage sans bouchon, dans un ballon jusqu'au centre duquel il pénètre ; ce ballon est simplement refroidi par l'air ambiant et disposé sur un vase ; toute réfrigération plus active est à éviter, elle entraînerait des accidents à cause de la haute température à laquelle bout l'acide. La même raison fait que les gouttes d'acide chaud qui tombent du col de la cornue, doivent s'écouler, non pas dans le col du ballon, mais dans le ballon lui-même, où les premières parties du liquide condensé, protègent le verre de leur contact immédiat. Il n'est même pas inutile d'isoler l'orifice du ballon du col de la cornue par quelques fragments d'amiante. L'acide étant en ébullition, on recueille à part les 20 ou 30 premiers centimètres cubes de liquide ; ils ont entraîné les diverses impuretés volatiles que contenait l'acide. On change ensuite le récipient, et on continue la distillation jusqu'à ce que la cornue ne renferme plus qu'un quart de son contenu primitif. L'acide sulfurique ainsi obtenu, est pur si la distillation a été régulièrement conduite.

Fig. 264. — Grille à distiller l'acide sulfurique.

Comme réfrigérant, il est commode de substituer au ballon un large tube de verre mince, de 1 mètre de longueur, étiré et recourbé à angle droit vers une de ses extrémités. Dans l'autre, on engage le plus profondément possible le col de la cornue, puis on in-

le système vers la partie coudée. Cette dernière est introduite
un flacon qui emmagasine le liquide provenant de la conden-
on des vapeurs dans le tube.
n peut éviter l'emploi d'une grille annulaire spéciale, en plaçant
ornue dans un fourneau à charbon ordinaire, sur un têt à rôtir
iamètre bien inférieur à celui de la panse et rempli de sable
On entoure ensuite la cornue dans sa hauteur, par une bande
oile métallique et on chauffe en disposant des charbons entre
-ci et le fourneau. Certains fourneaux à gaz dont les brûleurs
tiples sont disposés suivant la circonférence d'un cercle, peu-
également être utilisés ; il faut avoir soin seulement, de faire
oser le fond de la cornue entourée de toile métallique, sur un
recouvert de sable et occupant leur partie centrale.
L'acide doit être conservé dans des vases bouchés en verre et à
ri des matières organiques. Celles-ci, en effet, se détruisent à
contact, le colorent et le réduisent partiellement à l'état d'acide
fureux.

329. 2° Une autre méthode consiste à précipiter l'arsenic et le
mb par l'hydrogène sulfuré. On commence par priver l'acide
composés nitreux, en le chauffant avec du sulfate d'ammo-
que, comme il vient d'être dit. Après refroidissement, on le
se peu à peu et en agitant, dans quatre fois son poids d'eau,
s on fait arriver un courant lent d'hydrogène sulfuré dans le
lange maintenu à une température de 70°, et enfin on aban-
ne le tout dans un vase bouché pendant plusieurs jours. Du
fure de plomb, du sulfure d'arsenic et du soufre se déposent. On
ante la liqueur claire et on la concentre par ébullition dans une
sule de porcelaine. La vapeur d'eau entraîne l'hydrogène sul-
é en excès. Quand le produit commence à émettre des vapeurs
des, on le laisse refroidir, puis on l'introduit dans une cornue
on le distille comme il a été dit plus haut.

330. Essai. — L'acide sulfurique pur n'est propre à être em-
é en analyse que lorsqu'il satisfait aux essais suivants.
est incolore (*matières organiques*). Chauffé sur une lame de
ne, il se volatilise sans résidu (*sels*). Mélangé à froid avec
eu de sulfate de protoxyde de fer pulvérisé, il ne prend pas de
ation rose (*composés nitreux*). Dilué de 20 ou 25 fois son

poids d'eau, il ne bleuit pas l'iodure de potassium amido
(*composés nitreux*). Introduit dans un appareil de Marsh (voy
mot), il ne donne pas d'anneau à aspect métallique (*arse*
Dilué, il ne réduit pas la solution de permanganate de po
(*acide sulfureux*). Lorsqu'on verse sur lui une couche d'
sans agiter, la surface de contact des deux liquides ne se tr
pas (*sulfate de plomb*). Mélangé avec 4 ou 5 fois son vo
d'alcool, il donne une liqueur limpide (*sulfates de plo
de fer*).

631. DENSITÉS DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE. — Le ta
suivant (J. Kolb) indique les poids d'acide sulfurique mo
draté SO^3,HO, ou d'acide supposé anhydre SO^3, contenu da
parties en poids d'un acide sulfurique dilué, de densité do
la température de 15°.

Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent		Degrés Baumé.	Densités.	100 parties en poids contiennent		Degrés Baumé.	Densités.	100 pa en p contie
		SO^3	SO^3,HO			SO^3	SO^3,HO			SO^3
0	1,000	0,7	0,9	23	1,190	21,1	25,8	45	1,453	45,2
1	1,007	1,5	1,9	24	1,200	22,1	27,1	46	1,468	46,4
2	1,014	2,3	2,8	25	1,210	23,2	28,4	47	1,483	47,6
3	1,022	3,1	3,8	26	1,220	24,2	29,6	48	1,498	48,7
4	1,029	3,9	4,8	27	1,231	25,3	31,0	49	1,514	49,8
5	1,037	4,7	5,8	28	1,241	26,3	32,2	50	1,530	51,0
6	1,045	5,6	6,8	29	1,252	27,3	33,4	51	1,540	52,2
7	1,052	6,4	7,8	30	1,263	28,3	34,7	52	1,563	53,5
8	1,060	7,2	8,8	31	1,274	29,4	36,0	53	1,580	54,9
9	1,067	8,0	9,8	32	1,285	30,5	37,4	54	1,597	56,0
10	1,075	8,8	10,8	33	1,297	31,7	38,8	55	1,615	57,1
11	1,083	9,7	11,9	34	1,308	32,8	40,2	56	1,634	58,4
12	1,091	10,6	13,0	35	1,320	33,8	41,6	57	1,652	59,7
13	1,100	11,5	14,1	36	1,332	35,1	43,0	58	1,672	61,0
14	1,108	12,4	15,2	37	1,345	36,2	44,4	59	1,691	62,4
15	1,116	13,2	16,2	38	1,357	37,2	45,5	60	1,711	63,8
16	1,125	14,1	17,3	39	1,370	38,3	46,9	61	1,732	65,2
17	1,134	15,1	18,5	40	1,383	39,5	48,3	62	1,753	66,7
18	1,142	16,0	19,6	41	1,397	40,7	49,8	63	1,774	68,7
19	1,152	17,0	20,8	42	1,410	41,8	51,2	64	1,796	70,6
20	1,162	18,0	22,2	43	1,424	42,9	52,8	65	1,819	73,2
21	1,171	19,0	23,3	44	1,438	44,1	54,0	66	1,842	81,6
22	1,180	20,0	24,5							

drogène sulfuré est combustible et forme avec l'air des mélan explosibles très énergiques : on doit donc aussi éviter de le dé ser dans l'air au voisinage d'un foyer allumé.

Lorsqu'on a laissé perdre une quantité de gaz suffisante p assurer l'expulsion de l'air de l'appareil, on recueille l'hydrog sulfuré sur le mercure. On le recueille parfois sur l'eau, mais ce cas la solubilité du gaz entraîne une perte très notable; il est nécessaire de se servir d'une cuve de petites dimensions, et m de saturer l'eau de sel marin qui diminue la solubilité. La m pulation de ce gaz sur l'eau doit être évitée.

Le gaz préparé par ce procédé contient toujours un peu drogène, parce que le protosulfure de fer contient lui-même d en excès; celui-ci en présence de l'acide forme de l'hydrog Cette impureté est sans inconvénient dans beaucoup de c n'en est pas ainsi de l'acide chlorhydrique, du protochlorur fer et même de la vapeur d'eau, entraînés mécaniquement p courant gazeux. On arrête les premiers en faisant passer l dans un flacon laveur contenant un peu d'eau; celle-ci se s tout d'abord d'hydrogène sulfuré. Quant à la vapeur d'eau, débarrasse le gaz en faisant passer celui-ci dans un vase en U, colonne à gaz ou flacon) contenant du chlorure de cal desséché et concassé. L'acide sulfurique concentré attaqu froid l'hydrogène sulfuré, ne peut être employé ici comme de dessiccation.

Les propriétés délétères de l'hydrogène sulfuré et même l'o très désagréable de ce gaz, rendent avantageuse l'adaptation appareils continus, employés pour sa préparation, des dis tions permettant d'entraîner hors du laboratoire le gaz qui tinue à se dégager, alors qu'on cesse momentanément de l'ut (§ 603, fig. 262).

634. Tous les appareils continus ou intermittents, usités pour la prépa de l'hydrogène, sont usités également pour obtenir l'hydrogène sulfuré. citerons notamment les dispositions indiquées par H. Sainte-Claire D (§ 399, fig. 198) et par Kipp (§ 400, fig. 199). L'emploi de ce gaz co réactif, dans l'analyse minérale, fait qu'on a fréquemment besoin avoir à sa disposition une fort petite quantité : or c'est là une condition remplit très bien l'appareil très simple décrit au § 401 (fig. 200).

Les liqueurs provenant de l'attaque du sulfure de fer par l'acide chl drique, sont très fortement chargées de protochlorure de fer; elles peu être utilisées pour la préparation de ce sel (voy. *Protochlorure de fer*).

protosulfure de fer, FeS, employé dans cette préparation s'obtient faci-
t en chauffant au rouge du fer avec du soufre (voy. *Protosulfure de fer*).

5. PAR LE SULFURE DE FER ET L'ACIDE SULFURIQUE. — L'acide sulfurique peut remplacer l'acide chlorhydrique dans la réaction précédente :

$$FeS + SO^3,HO = HS + SO^3,FeO.$$

utefois le sulfate de fer qui se produit est relativement peu soluble dans , surtout en hiver, et sa cristallisation est parfois gênante, en particulier les appareils intermittents. Il est dès lors nécessaire de diluer beaucoup e ; on fait usage avantageusement du mélange obtenu en versant peu à le l'acide sulfurique concentré à 66°, dans 8 à 9 fois son volume d'eau,

FIG. 265. — Préparation de l'hydrogène sulfuré.

t et laissant refroidir. Avec des liqueurs de cette concentration, le e de fer ne cristallise pas (voy. *Sulfate de protoxyde de fer*).

6. PAR LE SULFURE D'ANTIMOINE ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.— méthode présente l'avantage de fournir du gaz pur d'hy-ène.

appareil (fig. 265) consiste en un ballon B de 500 centimètres s, portant au moyen d'un bouchon percé, un tube de sûreté à nnoir *e*, qui plonge jusqu'à la partie inférieure, et un tube cteur *m* recourbé une fois. Ce dernier est rattaché par un de caoutchouc à un flacon laveur L, contenant de l'eau. i-ci porte un tube à dégagement, conduisant le gaz sur la à eau, sur la cuve à mercure, ou dans un flacon F renfermant uide sur lequel il doit réagir. Dans le cas où on se propose

d'avoir de l'hydrogène sulfuré sec, on interpose, entre le flacon laveur et le tube abducteur, un vase à dessécher contenant du chlorure de calcium sec (§ 633).

Dans le ballon, on introduit 50 grammes de sulfure d'antimoine naturel, purifié par fusion. Ce composé est pulvérisé ou mieux granulé en fragments de la grosseur d'un grain de chènevis. On dispose le ballon sur un fourneau, puis on verse par le tube à entonnoir de l'acide chlorhydrique concentré, 100 grammes environ (87 centimètres cubes), et on chauffe doucement. L'acide chlorhydrique attaque le sulfure d'antimoine en produisant de l'hydrogène sulfuré et du protochlorure d'antimoine :

$$SbS^3 + 3HCl = 3HS + SbCl^3.$$

L'hydrogène sulfuré entraîne avec lui une assez notable proportion de gaz acide chlorhydrique; ce dernier est arrêté par l'eau du flacon laveur.

Il est nécessaire de chauffer doucement, parce que le mélange mousse abondamment pendant la première partie de l'opération, surtout quand on a fait usage de sulfure en poudre fine. D'ailleurs, l'acide chlorhydrique concentré du commerce est une dissolution de gaz chlorhydrique dans un mélange de deux hydrates stables d'acide chlorhydrique; lorsqu'on le chauffe fortement, le gaz chlorhydrique dissous se dégage et il ne reste plus comme liquide que le mélange des hydrates stables; or ces derniers n'attaquent pas sensiblement le sulfure d'antimoine, même à une température voisine de leur point d'ébullition. Il faut donc ne chauffer qu'autant que cela est strictement nécessaire pour provoquer la réaction. Il y a plus : si on maintient quelque temps l'ébullition du liquide, celui-ci peut être suffisamment affaibli pour qu'on observe un phénomène contraire de celui qu'on veut produire : on voit, en effet, apparaître dans le ballon un sulfure d'antimoine rouge orangé, résultant de l'action inverse de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure d'antimoine formé au commencement.

C'est pour la même raison qu'on n'a introduit tout d'abord dans le ballon qu'une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour détruire tout le sulfure d'antimoine. Quand la réaction se ralentit, on en ajoute de nouveau. Il est nécessaire d'employer en tout

) grammes d'acide (175 centimètres cubes) pour les 50 grammes sulfure mis en expérience.

Ces conditions diverses font qu'il est peu avantageux de cher- r à obtenir par cette méthode un dégagement de gaz rapide. Le protochlorure d'antimoine formé peut être isolé en traitant résidu liquide contenu dans le ballon (voy. *Protochlorure ntimoine*).

II. — PROPRIÉTÉS.

637. Solubilité dans l'eau. — L'eau dissolvant à la tempéra- e ordinaire, de 3 à 4 fois son volume d'hydrogène sulfuré, la *ution aqueuse* de ce gaz est souvent utilisée dans l'analyse nérale.

Pour la préparer, on dirige le gaz sulfhydrique provenant d'une s réactions précédentes et lavé à l'eau, dans un appareil de oulf (§ 424, fig. 213), contenant de l'eau distillée bouillie et re- idie en vase clos. On continue le courant gazeux jusqu'à ce que dernier flacon de l'appareil, bouché aux orifices d'entrée et de rtie, puis agité, ne donne lieu à aucune absorption et montre, contraire, une élévation du liquide dans le tube de sûreté.

Il est indispensable d'avoir chassé de l'eau par ébullition, toute ace d'oxygène, cet élément décomposant, comme on le verra plus in, l'hydrogène sulfuré humide. Pour la même raison, il est antageux de remplir d'eau presque complètement, les flacons de oulf, la liqueur ne variant d'ailleurs pas sensiblement de vo- ne par le fait de la dissolution.

La dissolution d'hydrogène sulfuré doit être conservée à l'abri l'air, dans des vases exactement fermés.

638. Action de l'oxygène. — Si on effile l'extrémité du tube à agement d'un appareil à hydrogène sulfuré, et si, *après avoir ué l'expulsion complète de l'air* que contenait cet appareil 91), on allume le jet gazeux qui s'en échappe, celui-ci brûle c une flamme bleue, en donnant du gaz sulfureux et de la va- ur d'eau :

$$\underset{\text{2 vol.}}{HS} + \underset{\text{3 vol.}}{3O} = \underset{\text{2 vol.}}{SO^2} + \underset{\text{2 vol.}}{HO}.$$

La vapeur d'eau se condense sur un corps froid qu'on pré- te au-dessus de la flamme; un papier de tournesol humide

placé au même endroit, est rougi, puis décoloré par l'acide sulfureux.

Un mélange d'hydrogène sulfuré et d'oxygène, dans les proportions indiqués par la formule écrite plus haut, c'est-à-dire de 2 volumes du premier et de 3 volumes du second, brûle avec explosion quand on l'enflamme.

Lorsqu'on ouvre à l'air, sans la renverser, une éprouvette pleine d'hydrogène sulfuré, et qu'on l'approche en même temps d'une flamme, l'hydrogène sulfuré s'allume et brûle ; mais, comme la combustion s'effectue ainsi sans laisser pénétrer une quantité d'air suffisante, elle est incomplète et du soufre se dépose sur le verre.

Le même dépôt de soufre s'observe d'ailleurs si on écrase avec une soucoupe de porcelaine la flamme d'hydrogène sulfuré, produite dans l'expérience précédente : le soufre reconnaissable à sa couleur jaune, occupe le centre de la surface de porcelaine que la flamme a recouverte un instant.

Au contact de l'eau, l'oxygène détruit l'hydrogène sulfuré dès la température ordinaire. Lorsque de l'air est mis en présence d'une solution aqueuse de ce gaz, la liqueur devient laiteuse et du soufre se dépose :

$$HS + O = HO + S.$$

639. Action des oxydants.— Les agents d'oxydation détruisent pour la plupart l'hydrogène sulfuré, quelques-uns avec beaucoup d'énergie.

Dans un flacon de 250 centimètres cubes, plein d'hydrogène sulfuré, qu'on entr'ouvre au moment de l'expérience, on laisse tomber, au moyen d'un tube effilé servant de pipette, 2 ou 3 centimètres cubes d'acide azotique fumant. Immédiatement une réaction vive se déclare, en produisant une flamme et une sorte d'explosion : le vase se remplit de vapeurs rutilantes produites par réduction de l'acide azotique, tandis que ses parois se recouvrent d'un dépôt de soufre provenant de l'hydrogène sulfuré oxydé. Cette expérience n'est pas sans présenter quelque danger, si on opère sur une quantité de gaz plus considérable que celle indiquée.

640. Propriétés réductrices. — Si on dirige un jet fin d'hydrogène sulfuré sec, sur du bioxyde de plomb contenu dans une petite capsule de

ite ou de porcelaine, le gaz s'enflamme, et la même expérience peut être pétée plusieurs fois de suite avec le même bioxyde de plomb. Il se forme sulfure de plomb noir, de la vapeur d'eau et des produits d'oxydation soufre, ce qui dégage une quantité de chaleur suffisante pour enflammer gaz.

Une solution d'acide sulfureux, dans laquelle on fait passer un courant de sulfhydrique, ne tarde pas à donner des réactions complexes; finalement, dépose du soufre et l'acide sulfureux se trouve réduit :

$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO.$$

ailleurs, si dans une éprouvette contenant un tiers environ de son volume hydride sulfureux, on fait passer de l'hydrogène sulfuré humide, de ma- re à la remplir, au bout d'un temps variable mais d'ordinaire assez court, voit un abondant dépôt de soufre se former. Les gaz secs ne réagissent sous l'influence de la chaleur.

641. Combinaison avec les bases. — L'hydrogène sulfuré mis en contact du papier de tournesol bleu, imbibé d'eau, le rougit faiblement. jouit, en effet, des propriétés d'un hydracide bibasique H^2S^2. Il forme les bases des sels neutres, M^2S^2, auxquels on donne d'ordinaire le nom *monosulfures*, et des sels acides, HMS^2, qu'on désigne sous celui de *sulfates de sulfures* (voy. *Sulfhydrate de sulfure de sodium* et *Monosulfure de sodium*).

642. Action sur les sels. — Lorsqu'on met l'hydrogène sulfuré en contact avec la dissolution d'un sel dont le métal forme sulfure insoluble dans l'eau en présence des acides, ce sulfure insoluble se précipite. Cette réaction fait de l'hydrogène sulfuré des réactifs les plus précieux en analyse.

C'est ainsi qu'en dirigeant par un tube un courant d'hydrogène sulfuré au fond d'un verre à expériences, contenant une solution de sulfate de cuivre ou d'acétate de plomb, chaque bulle de gaz se dissout dans le liquide en produisant un précipité noir de sulfure de cuivre ou de sulfure de plomb.

Cette même réaction permet de reconnaître la présence de l'hydrogène sulfuré dans un mélange gazeux. Si l'on plonge dans celui-ci un fragment de papier imbibé d'une solution d'acétate de plomb, ce papier est immédiatement noirci.

5.

CHLORE

Équiv. : Cl = 35,5 = 2 *vol.* = *P. atom.*

643. *Gaz* jaune verdâtre, à odeur forte et irritante, découvert par Scheele

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 2,4482 par rapport à l'air ; 35,5 p à l'hydrogène. *Poids du litre :* 3gr,170.

Chaleur spécifique : en poids 0,124 ; en volume 0,2962.

Liquéfiable par le froid, en un corps jaune, oléagineux, de densité 1,33 ; à — 33°,6 sous la pression 0m,760, à 0° sous une pression de 6 atmosphè sous une pression de 8 atmosphères 1/2.

Solubilité dans l'eau sous la pression 0m,760, maximum à 8° : 1lit,80 par l à 0° ; 3lit,07 à 8° ; 2lit,60, à 12°.

Indice de réfraction : 1,000772.

I. — PRÉPARATION

644. Par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique. — Ce mode de production du chlore est celui d fait usage d'une manière à peu près constante dans les toires.

Au col d'un ballon B (fig. 266) de 500 centimètres cu adapte, au moyen d'un bouchon percé de deux ouvertures, de sûreté en S, pouvant être remplacé par un tube droit à noir qui pénètre jusqu'au fond du ballon, et un tube à déga recourbé une fois. Ce dernier est relié par un caoutchou flacon laveur L, de 300 centimètres cubes, contenant de l'e qu'au tiers de sa hauteur. Le tube abducteur, recourbé u est relié lui-même à un dernier tube coudé, dont la longu che verticale peut être amenée jusqu'au fond d'un vas conque V, qu'il s'agit de remplir de chlore. On introduit 6 mes de bioxyde de manganèse naturel, grossièrement g dans le ballon qu'on dispose sur un fourneau ; puis après versé sur l'oxyde, par le tube de sûreté, 100 grammes chlorhydrique en solution concentrée du commerce, on doucement. Il se produit du chlore, de l'eau et du protoch de manganèse (Scheele) :

$$MnO^2 + 2HCl = Cl + 2HO + MnCl.$$

. d'abord, du bichlorure de manganèse $MnCl^2$ prend nais-
et communique à la liqueur du ballon une coloration brune
ncée (Nicklès) :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + 2HO,$$

e composé, fort instable à chaud, est bientôt dédoublé en
et protochlorure :

$$MnCl^2 = Cl + MnCl.$$

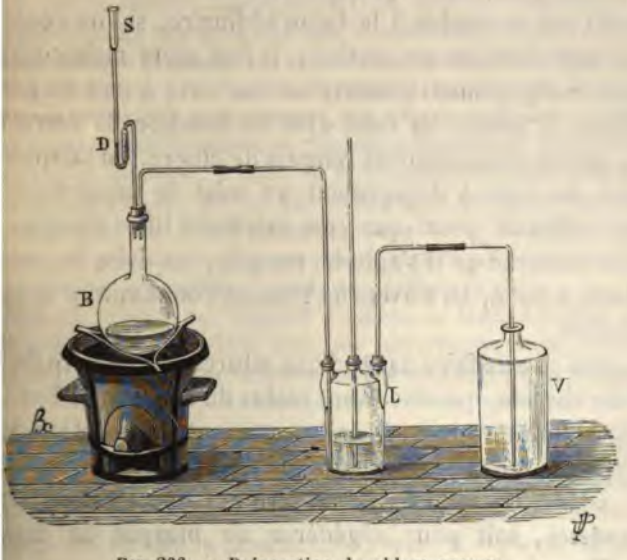


FIG. 266. — Préparation du chlore gazeux.

lève peu à peu la température, de manière à maintenir con-
la rapidité de la réaction, qui tend à décroître. En même
on ajoute en plusieurs fois, par le tube de sûreté, une quan
eide égale à la première, soit 100 grammes, de manière à
cer celui qui disparaît dans la réaction.

hlore se dégage, traverse l'eau du flacon laveur L, et lui
nne les traces d'acide chlorhydrique et de chlorure de
nèse qu'il entraînait. Après avoir chassé l'air du ballon et
on laveur, il se dégage enfin en V. Ce gaz, étant environ
ois et demie plus lourd que l'air, peut être recueilli par
ement, en opérant comme il a été dit plus haut (§ 413).
anière de recueillir le chlore est avantageuse quand on

peut opérer dans un endroit bien ventilé, afin que le chl
faut laisser perdre pour chasser toute trace d'air des r
ne puisse incommoder l'opérateur. Elle est particulièr
commandable pour la préparation du chlore sec. Dans
cas, on interpose sur le trajet du gaz, entre L et V, un
à dessécher ou un tube en U, remplis soit de chlorure d
sec, soit de ponce sulfurique.

Le chlore attaquant le mercure, ce gaz ne doit pas être
sur la cuve à mercure. Quoique soluble dans l'eau, il
recueilli sur ce liquide à la façon ordinaire, si l'on co
perdre une certaine proportion; il faut alors mener a
dement le dégagement gazeux, sur une cuve à eau de
mensions, et fermer les vases avec un bouchon de verr
qu'ils ont été complètement remplis de chlore. En adap
trémité du tube à dégagement un tube de caoutchou
gueur suffisante pour que son extrémité libre atteign
du vase retourné qu'il s'agit de remplir, on évite le p
gaz, bulle à bulle, au travers de l'eau et l'on diminue la
dissolution.

On peut encore faire usage d'eau saturée de chlorure d
ou d'eau chaude, qui dissolvent moins de chlore que l'e

L'opération terminée, le ballon contient une solution
chlorure de manganèse impur; celle-ci peut être util
pour isoler le sel qu'elle renferme (voy. *Protochl
manganèse*), soit pour régénérer du bioxyde de m
(voy. *Bioxyde de manganèse*).

645. Le bioxyde de manganèse granulé doit être préféré pour
ration faite en petit. Le minerai en poudre donne un dégagement
pide, mais qui dure peu et se règle difficilement; de plus, la
fournit tend à mousser et à sortir du ballon. Le minerai en frag
gros, de la grosseur d'une noisette par exemple, est avantageu
s'agit de préparer des quantités de chlore notables, mais il pr
convénient de casser par ses chocs le ballon de verre. C'est pour c
que l'on substitue souvent à ce dernier une tourie de grès; celle-ci
sans se briser, être soumise à l'action directe d'un foyer, est c
bain-marie.

Il convient alors de garnir en grande partie le vase de grès
fragments de bioxyde, de chauffer le tout dans l'eau bouillante, puis
arriver lentement, par le tube de sûreté, un filet régulier et min
chlorhydrique s'écoulant d'un flacon à robinet. Lorsque la liqueur
la moitié de l'appareil et qu'elle a cessé de fournir du chlore, on la

que lorsque la réaction devient lente dans l'autre.

chlore attaque énergiquement les matières organiques, et en le liège des bouchons ainsi que le caoutchouc des joints. Pour ces n diminue beaucoup leur destruction en affrontant très exactement bes de verre qu'il s'agit de rattacher l'un à l'autre ; la surface du que le chlore peut attaquer, est ainsi réduite à son minimum. bouchons, ils jaunissent et s'émiettent rapidement. Le plus attaqué s celui du ballon, à cause de la température élevée à laquelle le en contact avec lui. On doit veiller à ce qu'il porte par toute sa ndrique, sur le col du ballon, lequel col a d'ailleurs été choisi que possible : on diminue ainsi la surface qui se détruit. On peut e usage de bouchons graissés ou paraffinés (§ 481).

s que présente un appareil à chlore en fonctionnement ne peu- ter, même lorsqu'elles sont peu importantes, sans incommoder l'opérateur. On les recherche en promenant, dans le voisinage des fermeture desquels elles peuvent exister, une baguette mouillée ion d'ammoniaque : des fumées blanches se montrent aux points s s'échappe le chlore. S'il n'est pas possible de procéder pendant à une réfection d'un bouchage imparfait, on aveugle la fuite l'un lut, de farine de graine de lin par exemple (§ 486). On évite nt en vérifiant la fermeture de l'appareil avant de commencer (§ 397).

nvénients du chlore répandu dans l'atmosphère rendent souvent pour les expériences de démonstration notamment, l'usage de l'un ifs indiqués plus haut pour se débarrasser, pendant qu'il reste inu- gaz nuisible émis par un appareil à fonctionnement continu (§ 603).

LE BIOXYDE DE MANGANÈSE ET LES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET SUL-

Le procédé qui vient d'être indiqué fournit un équivalent de chlore équivalents d'acide chlorhydrique employés. Si l'on fait agir sur le présence d'un excès de bioxyde de manganèse deux équivalents

peu à peu, quand la réaction s'est calmée, de l'acide sulfurique, les deux a étant employés en proportions équivalentes (100 parties du premier 50 parties du second).

Le résidu est du sulfate de protoxyde de manganèse dont on peut parti (voy. *Sulfate de protoxyde de manganèse*).

648. Par le chlorure de sodium, l'acide sulfurique bioxyde de manganèse. — Ce procédé, qui est aujourd'hui près délaissé, peut être mis en pratique avec le même ap que les précédents (§ 644, fig. 266). L'acide sulfurique, réagi sur le chlorure de sodium, fournit du sulfate de soude et de l' chlorhydrique :

$$NaCl + SO^3,HO = SO^3,NaO + HCl.$$

Ce dernier réagit à son tour sur le bioxyde de manganè forme du chlorure de manganèse ainsi que du chlore, ré sur laquelle est fondée la première méthode (§ 644). Enfin le rure de manganèse est changé lui-même en sulfate de mang et acide chlorhydrique (§ 647). La réaction totale peut être r sentée par la formule suivante :

$$NaCl + MnO^2 + 2\,SO^3,HO = SO^3,MnO + SO^3,NaO + Cl + 2\,HO.$$

On introduit dans le ballon un mélange de 36 grammes marin décrépité, et de 30 grammes de bioxyde de manganèse vérisé, puis on y verse par le tube de sûreté 90 grammes (50 mètres cubes) d'acide sulfurique concentré, préalablement tionné de 42 grammes d'eau : l'acide a été versé dans l'ea à peu, en remuant sans cesse, et l'on a laissé refroidir. On lange en agitant le ballon, et l'on chauffe doucement.

Si la masse contenait un excès de bioxyde de manganèse et d' sulfurique par rapport au poids du sel marin, le chlore d renfermerait de l'oxygène (§ 492). Les proportions étant sées en sens contraire, il se dégagerait en abondance de l' chlorhydrique. Ce dernier présente peu d'inconvénients, puis est arrêté par un flacon laveur contenant de l'eau.

II. — PROPRIÉTÉS

649. Chlore liquide. — La liquéfaction du chlore sous la pression sphérique exige un refroidissement assez considérable (§ 643) : bien

ınt de chlore *parfaitement sec et pur*; on fait passer en même temps ant d'air au travers de l'anhydride sulfureux ou de l'éther méthyl- drique qui baigne le tube extérieurement. On règle le courant de chlore 'une petite quantité de gaz s'échappe constamment de l'orifice du ıtral; celui-ci peut d'ailleurs être muni d'un bouchon que traverse, en mps que le tube d'arrivée du gaz, un tube abducteur destiné à emmener le gaz non liquéfié. Le tube central ne tarde pas à se garnir d'un jaune, oléagineux et dense, qui est limpide si le chlore a été bien . Lorsque la quantité obtenue est suffisante, sans arrêter l'évapo- u liquide réfrigérant, on dégage l'ouverture du tube central, on la à la flamme d'une lampe d'émailleur, on l'étire et finalement on la

ermeture du tube a été opérée dans des conditions de solidité suffi- our qu'il résiste à la pression de 8 à 10 atmosphères que le chlore établit aux températures ordinaires, l'échan- conserve indéfiniment.

Fig. 267.
Tube de Faraday.

'hydrate de chlore (§ 652) peut également produire le chlore liquide. On égoutte les de cet hydrate, on les essore à la trompe s enferme dans un tube dit de Faraday), c'est-à-dire dans un tube résistant ABC, 20 millimètres de diamètre et de 40 à 45 centimètres de longueur, angle droit en son milieu, et fermé à l'une de ses extrémités C; on tube à l'autre extrémité A, après introduction de la matière. étant amenée tout entière dans une des branches du tube, on ette dernière dans de l'eau à 30° ou 40°, tandis que l'autre branche ırée d'eau très froide, la courbure du tube étant ainsi dirigée vers L'hydrate de chlore chauffé se décompose en eau et chlore; l'élé- zeux se comprime lui-même à mesure qu'il est mis en liberté et, ne pression suffisante est atteinte, il se liquéfie dans la branche

du tube, est suffisante pour maintenir, sous pression, tout le chlore e solution.

651. Action de l'eau a froid. — Le chlore étant notable soluble dans l'eau froide (§ 643), la dissolution aqueuse de ch ou *eau de chlore*, est fréquemment employée comme réactif.

On la prépare en faisant passer (fig. 268) un courant de c produit dans un ballon B, d'abord dans un flacon laveur L, tenant une petite quantité d'eau destinée à arrêter l'acide c

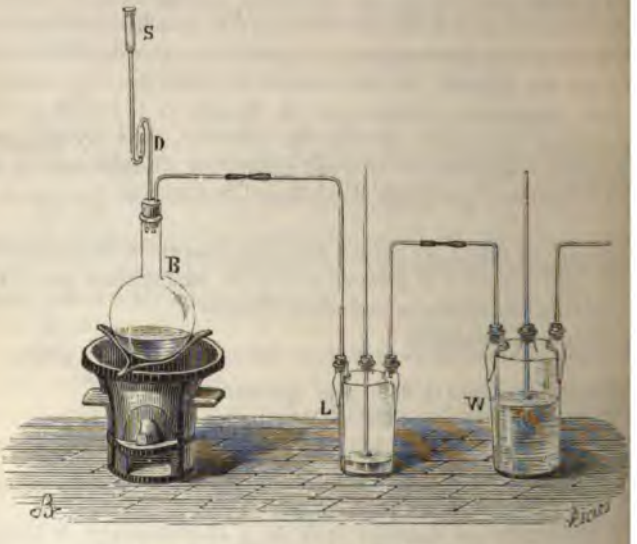


Fig. 268. — Préparation de la dissolution de chlore.

hydrique et les sels entraînés, puis dans un ou plusieurs fl de Woulf W, remplis aux trois quarts d'eau distillée. Le d'arrivée du gaz doit plonger jusqu'au fond des flacons. On tinue le courant gazeux jusqu'à ce que les bulles de gaz trave la colonne liquide du dernier flacon sans diminuer de vol La saturation est complète lorsque le dernier flacon, don ferme avec le doigt le tube de dégagement, ne donne lieu à au absorption lorsqu'on l'agite. Il est bon, pour ne pas être in modé par le chlore qu'on laisse perdre en notable quantité fin de l'expérience quand on veut saturer la solution, de term l'appareil par un vase contenant un lait de chaux, dans lequ

barboter les gaz qui s'échappent dans l'atmosphère; on t encore envoyer ces gaz, par un tube, dans une cheminée ppel.

n autre appareil assez simple est avantageux pour la préparad'une petite quantité d'eau de chlore. Il consiste à remplir u'au col avec de l'eau distillée une cornue de verre et à la rener sur un valet dans la position indiquée (fig. 269). Par un tube, on amène ensuite dans la panse de cette cornue un rant de chlore lavé à l'eau ; le gaz se dissout, d'abord en traver- l'eau, puis en restant au contact de e-ci dans l'intérieur de la cornue. On ve la dissolution en agitant fréquemt.

Fig. 269.
Dissolution du chlore.

2. L'*hydrate de chlore*, Cl + 10 HO, est un posé cristallisé ; il se forme surtout à la tempére du maximum de solubilité du chlore, -à-dire vers + 8°. On l'isole facilement en idissant à cette température, un vase con- nt de l'eau que traverse un courant de chlore : à cet effet, on plonge ase dans de l'eau à laquelle on ajoute de temps en temps des morceaux lace pour maintenir entre 6° et 8° un thermomètre qui s'y trouve plongé. ombinaison du chlore avec l'eau, s'effectuant en dégageant de la chaleur, t nécessaire d'empêcher ainsi l'élévation de la température. Le contenu ase, sous l'influence prolongée du courant gazeux, se change peu à peu ne bouillie cristalline. Il suffit d'essorer rapidement celle-ci à la trompe, un filtre d'amiante (§ 355) préalablement refroidi, pour isoler les cristaux drate de chlore.

n hiver, la production de l'hydrate de chlore dans les flacons laveurs des reils à chlore cause fréquemment l'obstruction des tubes. On évite cet dent en maintenant les laveurs entourés d'eau tiède.

53. Sous l'influence de la lumière, l'eau de chlore et l'hydrate hlore s'altèrent rapidement ; il se forme de l'acide chlorhydrique le l'oxygène :

$$HO + Cl = HCl + O.$$

'est pour cette raison qu'il est nécessaire de conserver l'eau chlore dans des flacons de verre noir ou jaune. Ces flacons vent de plus être bouchés en verre et non en liège, ce dernier nt attaqué rapidement par le chlore.

654. Action de l'eau a haute température. — L'action décomposante du chlore sur l'eau, action lente à froid, même sous l'influence de la lumière, devient immédiate au rouge. On peut montrer ce fait de la manière suivante.

Un appareil producteur de chlore E (fig. 270) est mis en communication avec une petite cornue de verre, tubulée, de 120 centimètres cubes environ. Le gaz est dirigé par un tube recourbé, au fond de la cornue qui contient la moitié de son volume d'eau et un ou deux petits fragments de charbon. Ainsi que l'appareil à chlore, cette cornue est disposée sur un fourneau; elle est adaptée en A, à un tube de porcelaine ou de grès AB, dont la température peut être portée au rouge dans un fourneau approprié; son col est d'ailleurs maintenu incliné dans la direction AC, afin

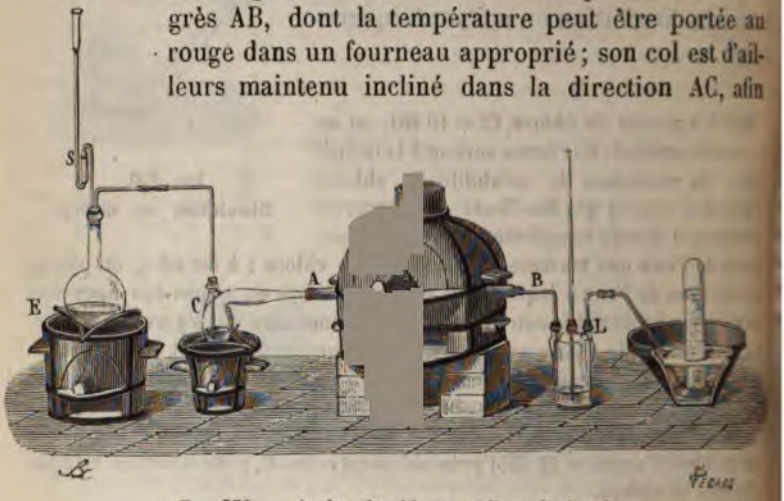


Fig. 270. — Action du chlore sur l'eau à chaud.

que l'eau qui s'y condensera, s'écoule vers la cornue et non vers le tube réfractaire chaud, qu'elle briserait. Pour la même raison, il est avantageux d'incliner également le tube réfractaire dans le sens indiqué. Il suffit pour cela de placer du côté de B, sous l'extrémité du fourneau qui porte ce tube, une cale de quelques centimètres de hauteur. Au tube réfractaire est adapté en B un tube de verre recourbé une fois, faisant partie d'un flacon laveur L; celui-ci contient de l'eau additionnée de lessive de soude. Enfin le gaz sortant du flacon laveur est dirigé sous un tê à gaz, dans une terrine pleine d'eau, où on le recueille.

Le tube AB étant porté au rouge, on chauffe la cornue de façon à provoquer une lente ébullition de l'eau, les fragments de

arbon régularisant le phénomène; en même temps, on produit
i dégagement régulier de chlore. Ce gaz, mélangé à la vapeur
eau, traverse le tube rouge; il se forme, ainsi qu'il a été
t plus haut, de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. Les pro-
its de la réaction, accompagnés du chlore qui n'a pas réagi, se
ndent dans le flacon laveur : la liqueur alcaline absorbe à la
is et le gaz chlorhydrique et le chlore, tandis que l'oxygène
se dégager sur la cuve à eau, où on le recueille à la manière
dinaire.

655. Action des métalloïdes. — Le chlore s'unit directement à tous les talloïdes, le carbone, l'azote, l'oxygène et le fluor étant exceptés. Cette priété peut être mise en évidence par quelques exemples.

e chlore et l'*hydrogène* se combinent équivalent à équivalent, pour donner l'acide chlorhydrique (§ 668).

e *phosphore* s'enflamme spontanément dans le chlore. L'expérience se comme celle de la combustion du phosphore dans l'oxygène (§ 500). ns un flacon de chlore sec, on introduit un fragment de phosphore bien oré avec du papier buvard, et placé sur une capsule de terre suspendue bouchon. Au bout d'un temps généralement fort court, la combinaison ffectue spontanément, avec dégagement de lumière, et le vase se remplit vapeurs de perchlorure de phosphore :

$$P + 5Cl = PCl^5.$$

e composé ne tarde pas à se condenser et à recouvrir les parois de verre, s la forme d'une poudre jaune, cristalline. L'eau décomposant le perchlo- e de phosphore, il est nécessaire d'opérer sur du chlore sec pour aper- oir ces cristaux que l'eau détruit.

'arsenic et l'*antimoine* donnent de même du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ et chlorures d'antimoine, $SbCl^3$ et $SbCl^5$. Il suffit de projeter, dans un flacon chlore sec, de l'arsenic ou de l'antimoine en poudre fine, pour que la com- aison s'effectue instantanément, avec dégagement de chaleur et de lumière: chute des deux métalloïdes donne, dans l'intérieur du vase, l'apparence ne pluie de feu. En même temps on aperçoit des fumées blanches dues chlorures formés. Pour éviter toute rupture du flacon, il est utile de poser au fond de celui-ci, avant de le remplir de chlore, une légère couche sable sec qui protège le verre du contact des matières portées au rouge. es chlorures d'arsenic et d'antimoine étant toxiques, on évite leur diffusion ns l'atmosphère par le procédé suivant. A un bouchon fermant exacte- nt le flacon on fixe un tube de verre droit, de 15 millimètres de dia- tre intérieur environ, qui traverse le bouchon suivant son axe et le dépasse chaque côté de quelques centimètres. A la partie extérieure de ce tube on apte un tube de caoutchouc de diamètre approprié, qui recouvre par son tre extrémité le goulot d'un très petit flacon ; celui-ci contient la poudre sur

laquelle on veut opérer. Le tube de caoutchouc étant replié et le petit flacon dans sa position normale, on fixe le bouchon sur le vase plein de chlore; redressant alors le tube de caoutchouc, on retourne le petit flacon, et l'arsenic ou l'antimoine qu'il renferme, tombent alors au travers le tube du bouchon dans le gaz sur lequel ils doivent réagir.

Ce mode opératoire doit toujours être employé pour l'arsenic, dont le chlorure, très volatil, peut faire courir des dangers sur lesquels on ne saurait trop insister. Après l'expérience, le flacon ne doit être ouvert qu'en prenant les précautions nécessaires et dans un courant d'air convenablement dirigé.

656. Action des métaux. — Le chlore attaque tous les métaux en formant des chlorures.

Un fragment de *sodium*, essuyé avec du papier buvard et placé dans une coupelle de terre cuite, suspendue à un bouchon par un fil de fer, disposition identique à celle employée pour faire brûler le phosphore dans l'oxygène (fig. 237, A, § 500), étant chauffé dans une flamme de gaz jusqu'à combustion et introduit immédiatement dans un flacon rempli de chlore sec, se combine à cet élément avec dégagement de lumière et de chaleur. L'atmosphère du flacon se remplit de fumées blanches de chlorure de sodium.

Une spirale de fil de fer (fil de clavecin) ou de fil de cuivre, disposée comme pour la combustion du fer dans l'oxygène (fig. 237, B, § 502), étant chauffée au rouge par son extrémité libre, puis plongée rapidement dans un flacon de chlore de 2 litres, donne lieu à une combinaison vive, avec production de phénomènes lumineux assez brillants. Il est plus commode de terminer le faisceau de fils métalliques, roulés en spirale, par un petit paquet d'or faux en feuilles, c'est-à-dire de laiton extrêmement mince. Ce dernier, à cause de la grande surface de contact qu'il présente au chlore, s'échauffe jusqu'au rouge en se transformant en chlorure, et provoque ainsi la combinaison du métal de la spirale à laquelle il adhère.

Une feuille d'or faux, projetée dans un flacon plein de chlore, s'y détruit immédiatement, avec production de lumière et en donnant des chlorures de cuivre et de zinc.

657. Action de l'ammoniaque. — A l'orifice d'un ballon d'un litre on adapte un bouchon que traverse un tube à dégagement recourbé trois fois, et un tube à entonnoir pénétrant jusqu'au fond du ballon. Dans celui-ci, on introduit par le tube à entonnoir, d'abord 100 centimètres cubes de solution aqueuse et saturée d'ammoniaque, puis, peu à peu, 700 centimètres cubes d'eau saturée de chlore gazeux. Au contact des deux liquides, une réaction s'effectue, réaction qui s'accentue si l'on rend peu à peu le mélange homogène en agitant doucement. Le chlore enlève à l'ammoniaque son hydrogène, pour former de l'acide chlorhydrique, tandis que l'azote est mis en liberté: en même temps l'acide

lorhydrique forme, avec l'ammoniaque en excès, du chlorhy-
ate d'ammoniaque :

$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = 3\,AzH^4Cl + Az.$$

Le gaz azote qui se produit est recueilli sur la cuve à eau.
Dans cette expérience, l'ammoniaque doit être en grand excès
r rapport au chlore; le volume de la solution ammoniacale a
é pris, il est vrai, plus faible que celui de la solution de chlore,
ais l'énorme différence qui existe entre les solubilités respec-
es des deux gaz renverse largement la proportion. Cette condi-
n est indispensable. Si le chlore était au contraire en excès,
n action sur l'ammoniaque engendrerait du chlorure d'azote
Cl^3, composé liquide, très détonant, susceptible de faire explo-
n sous une action mécanique des plus faibles et dont la pro-
ction a occasionné des accidents graves.
C'est cette cause de danger qui fait laisser de côté un mode de
oduction de l'azote très avantageux et très régulier, lequel
nsiste à faire passer un courant de gaz chlore (§ 644) dans un
con laveur contenant une solution aqueuse d'ammoniaque : le
z qui s'échappe du flacon est de l'azote. La liqueur ammoniacale
ppauvrissant, et le chlore continuant à arriver en abondance,
chlorure d'azote peut se former finalement et détruire l'ap-
reil.

658. Action de l'hydrogène sulfuré. — Le chlore et l'hydro-
ne sulfuré, tous deux à l'état de gaz, réagissent l'un sur l'autre
donnant des produits de nature variable avec les proportions
mélange. A volumes égaux, il se forme de l'acide chlorhy-
ique et du soufre :

$$\underset{2\text{ vol.}}{HS} + \underset{2\text{ vol.}}{Cl} = \underset{4\text{ vol.}}{HCl} + S.$$

Lorsque le chlore est en quantité plus grande, il s'unit au soufre
s en liberté et le change en chlorure de soufre, S^2Cl.
A une éprouvette pleine de chlore, placée verticalement et dont
rifice est dirigé vers le haut, on superpose une éprouvette
mblable, pleine d'hydrogène sulfuré; tenant les orifices exac-
ment appliqués l'un sur l'autre, on retourne tout le système
g. 243, § 518). Les deux gaz se mélangent en donnant lieu à un

abondant dépôt de soufre. Quelques gouttes d'eau que l'on verse ensuite dans les éprouvettes dissolvent l'acide chlorhydrique formé et possèdent dès lors une réaction acide énergique.

En présence de l'eau, la réaction se fait également. Si l'on mélange une solution saturée d'hydrogène sulfuré avec un volume égal d'une solution de chlore également saturée, et qu'on chauffe, ou bien encore si l'on fait passer un courant de chlore gazeux dans une solution d'hydrogène sulfuré, il se fait un dépôt de soufre. Dans ce cas, le chlore se transforme en acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène sulfuré, mais il détermine en même temps, aux dépens de l'oxygène de l'eau qu'il décompose pour prendre son hydrogène, l'oxydation d'une petite portion du soufre mis en liberté, ce qui donne de l'acide sulfurique : la liqueur filtrée précipite, en effet, par le chlorure de baryum ainsi que par l'azotate d'argent.

659. Action oxydante. — L'action oxydante que possède le chlore par l'intermédiaire de l'eau peut être mise en évidence de diverses manières; elle n'est qu'une conséquence nouvelle de l'énergie avec laquelle le chlore et l'hydrogène s'unissent l'un à l'autre.

L'action exercée par le chlore sur l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau (§ 658) en est un premier exemple. En voici d'autres.

Si à une dissolution d'acide sulfureux, pure et récente, on ajoute de l'eau de chlore, l'eau est décomposée; il se fait de l'acide chlorhydrique, et l'acide sulfureux passe à l'état d'acide sulfurique : celui-ci communique à la liqueur, qui ne la possédait pas auparavant, la propriété de donner avec le chlorure de baryum un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Étant donnée une solution de sulfate de protoxyde de fer, si on l'additionne, en agitant, d'une solution diluée d'ammoniaque ou d'alcali caustique, elle donne un précipité blanc verdissant, d'hydrate de protoxyde de fer. Si l'on verse de l'eau de chlore dans le mélange, le protoxyde de fer passe à l'état de sesquioxyde, en prenant une couleur ocreuse.

660. Action sur les matières organiques. — Le chlore attaque énerg

nement la plupart des matières organiques ; il le fait d'ordinaire pour s'unir leur hydrogène, auquel il se substitue fréquemment ; l'action est parfois 'une extrême énergie.

Si, par exemple, on imbibe d'essence de térébenthine une bande de papier uvard roulée sur elle-même en cylindre, qu'on l'essore de manière à enlever a plus grande partie du liquide et qu'on l'introduise dans un flacon de chlore ec, après le bouchon duquel on l'a fixée par un fil de fer, elle s'enflamme près quelques instants, et la réaction qui s'accomplit provoque la formation un abondant dépôt de charbon. Il est nécessaire, pour que l'expérience réus-, que le papier ne retienne que fort peu d'essence et que le chlore ne soit as mélangé d'air.

Dans d'autres cas, lorsqu'on opère en présence de l'eau, le chlore agit sur s matières organiques comme oxydant, aux dépens de l'oxygène de l'eau ui est décomposée.

661. ACTION DÉCOLORANTE. — C'est à une oxydation pratiquée insi aux dépens de l'oxygène de l'eau, que le chlore doit sa pro- iété de détruire une foule de matières colorantes organiques et les transformer en composés incolores, autrement dit, que le lore doit ses propriétés décolorantes.

Si, dans de l'eau de chlore, on verse du vin rouge, de la solution ulfurique d'indigo, de la teinture de tournesol, de l'encre à la oix de galle, de la teinture de campêche, etc., ces réactifs sont médiatement décolorés.

Du papier de tournesol mouillé d'eau, des étoffes teintes et hu- ides, des fleurs fraîches et colorées, qu'on plonge dans une atmo- hère de chlore, se décolorent rapidement. Les matières colo- ntes sont détruites et l'on ne peut ici, comme cela a lieu dans s décolorations par l'acide sulfureux (§ 617), les régénérer par ction de certains réactifs.

On peut montrer le rôle de l'eau dans les décolorations de ce nre, en introduisant dans un flacon plein de chlore sec une uille de papier sur laquelle on a tracé des caractères avec de ncre à la noix de galle, qu'on a ensuite desséchée dans une ve et qu'on a enfin mise à refroidir dans un vase à dessécher. n constate que les caractères ne disparaissent pas. On enlève rs cette feuille de papier, on la mouille, on l'introduit de uveau dans le flacon, et l'on voit les caractères disparaître sitôt. Il est bon de fixer préalablement le papier au bouchon flacon par un fil de fer.

A. — Acide hypochloreux.

Équiv. : $ClHO^2$ ou $ClO,HO = 52,5 = ClHO$ = *P. mol.*

662. Composé qui n'est connu qu'en dissolution dans l'eau. Son *anhydride* est un gaz rouge, liquéfiable en un liquide qui bout à + 20° et détone très facilement.

663. Préparation par le chlore et l'oxyde de mercure. — L'oxyde de mercure rouge, obtenu par la calcination ménagée de l'azotate, se prête mal à cette préparation; il s'attaque trop lentement par le chlore; si on l'emploie, il doit être finement porphyrisé. L'oxyde jaune, très divisé, obtenu par précipitation d'un sel, s'attaque au contraire trop vite; il convient très bien lorsqu'on l'a porté préalablement à 300° et qu'on l'a laissé refroidir.

On prend 15 grammes d'oxyde de mercure ainsi préparé. On les broie dans un mortier avec 60 grammes d'eau, de manière que la matière solide reste en suspension dans le liquide. On verse par portions ce mélange dans un flacon d'un litre, bouché à l'émeri et préalablement rempli de chlore gazeux, après avoir fermé le flacon, on agite vivement. Le chlore attaque l'oxyde de mercure, donne de l'anhydride hypochloreux qui s'unit à l'eau, et du chlorure de mercure (Balard) :

$$HgO + 2\,Cl + HO = HgCl + ClO,HO.$$

La décoloration du mélange liquide montre la disparition de l'oxyde. En même temps le vide se fait dans le flacon, le chlore se trouvant absorbé. On ajoute de nouvelles quantités de réactif jusqu'à décoloration de l'atmosphère du vase. Finalement, la bouillie liquide renfermée dans le flacon reste rougeâtre et le chlore a disparu. Dans ces conditions, la liqueur ne contient pas beaucoup de chlorure de mercure en solution, ce sel s'étant uni à un excès d'oxyde pour former de l'oxychlorure de mercure insoluble, Hg^2OCl.

L'acide hypochloreux en solution dans l'eau, peut être isolé par filtration du liquide sur un tampon d'amiante, en s'aidant de la trompe.

Si l'on veut concentrer davantage cette solution, on ajoute de nouveau de l'oxyde de mercure à un mélange ayant absorbé, comme il vient d'être dit, le chlore d'un flacon, et on l'introduit dans un second flacon plein de chlore, en opérant de la même façon; et ainsi de suite.

664. Propriétés oxydantes. — L'acide hypochloreux est un agent d'oxydation des plus énergiques.

Mise en contact avec une bouillie noire de sulfure de plomb récemment précipité et tenu en suspension dans l'eau, la solution d'acide hypochloreux transforme le sulfure en sulfate, et le mélange devient blanc.

Versée dans un sel de protoxyde de manganèse, elle donne un précipité noir d'hydrate de bioxyde de manganèse.

Versée dans un sel de protoxyde de plomb, elle fournit un précipité de bioxyde puce de plomb.

rgent en poudre et l'oxyde d'argent ont une action un peu spéciale sur e hypochloreux. Tous deux se changent en chlorure d'argent et dégagent xygène :

$$Ag + ClO,HO = AgCl + O + HO;$$

$$AgO + ClO,HO = AgCl + 2O + HO.$$

nd on verse une solution d'acide hypochloreux dans une autre d'acide ue $C^4H^2O^8$, une vive effervescence se produit, et un mélange de gaz car- ue et de chlore se dégage :

$$C^4H^2O^8 + 2\,ClO,HO = 2\,C^2O^4 + 2\,Cl + 2\,H^2O^2.$$

cide hypochloreux décolore la teinture de tournesol, l'encre, l'indigo, etc.

B. — Acide chlorhydrique.

Équiv. : HCl = 36,5 = 4 *vol.* = *P. mol.*

ynonymes : acide muriatique, esprit de sel, acide hydrochlorique.

colore, fumant à l'air, à odeur piquante, déjà cité au XV^e^ siècle par Bazile ntin.

é à 0° et sous la pression 0^m^,760 : 1,278 par rapport à l'air ; 18,25 par rapport ydrogène. *Poids du litre* : 1^gr^,635.

r spécifique : 0,2333 en volume ; 0,1852 en poids.

iable à 0° sous une pression de 26,2 atmosphères ; densité du liquide 1,27.

lité sous la pression 0^m^,760 : 500 litres environ pour 1 litre d'eau à 0° ; 560 litres 12°.

I. — PRÉPARATION

6. Par le chlorure de sodium et l'acide sulfurique. — pareil dont on se sert se compose d'un ballon B de 1 litre 271), au col duquel on adapte, au moyen d'un bouchon percé eux trous, un tube de sûreté vertical à entonnoir *e*, plongeant a'au fond du ballon, ainsi qu'un tube coudé ; ce dernier est par un caoutchouc à un flacon laveur L, contenant un peu de sulfurique concentré. Le tube abducteur du flacon est lui- e mis en communication avec un tube à dégagement *mn*, re- bé deux fois. Le ballon est placé sur un fourneau et protégé flamme par une toile métallique ; en même temps le tube gagement est plongé par son extrémité libre dans une cuve rcure.

ns le ballon, on introduit 100 grammes de sel marin fondu et ssé en fragments du volume d'un gros pois ; puis, après avoir

adapté le bouchon, on verse par le tube de sûreté 120 gra
(87 centimètres cubes) d'acide sulfurique concentré, pré
ment mélangé avec 29 centimètres cubes d'eau; dans c
on a versé avec précaution l'acide sulfurique sur l'ea
chauffe ensuite doucement, après avoir agité le ballon a
mouiller régulièrement sa paroi. L'acide sulfurique atta
chlorure de sodium; il se fait du sulfate de soude qui rest
le ballon, et du gaz chlorhydrique qui se dégage (Glauber)

$$NaCl + SO^3,HO = SO^3,NaO + HCl.$$

Telle est du moins la réaction finale, lorsqu'on peut élev

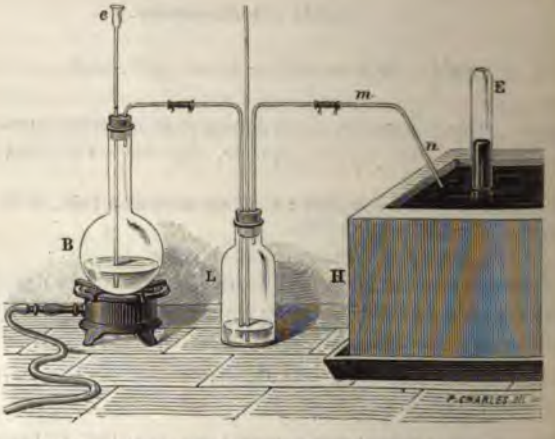


FIG. 271. — Préparation de l'acide chlorhydrique gazeux.

fisamment la température. En réalité, cette réaction s'effect
deux phases : l'acide sulfurique, qui est en réalité bibas
$S^2O^6,2HO$, produit d'abord du sulfate acide de soude et de l'
chlorhydrique,

$$NaCl + S^2O^6,2HO = S^2O^6,NaO,HO + HCl;$$

puis le sulfate acide de soude décompose une seconde mol
de chlorure de sodium en formant du sulfate neutre de sou
une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique :

$$NaCl + S^2O^6,NaO,HO = S^2O^6,2NaO + HCl.$$

En opérant dans un ballon, il est difficile de pousser la r

tue souvent au sel marin fondu le même sel décré-
ation marche alors plus rapidement, trop rapidement
use de la grande surface que le sel présente à l'action
lfurique. Le sel cristallisé ordinaire, non décrépité,
eté : il a l'inconvénient de faire mousser beaucoup le
qui rend l'opération fort difficile à conduire dans un
petites dimensions.

la production de mousse s'observe toujours plus ou
cette préparation ; elle est abondante avec l'acide sul-
concentré, de densité 1,530 par exemple (50° Baumé),
notable avec l'acide sulfurique concentré, de densité
Baumé). C'est pourquoi il est avantageux, à ce point de
langer l'acide du commerce avec 21 pour 100 de son
de manière à amener sa densité à 1,72 (60-61° Baumé),
on qui semble être la plus avantageuse.

essaire de veiller à ce que le tube de sûreté *e* ne s'ob-
ar des matières salines pendant la durée de l'opé-
ccident se produit quelquefois ; aussi remplace-t-on
nt ici le tube droit par un tube en S dont l'orifice
e la portée des corps en réaction (§ 394).

du gaz à l'acide sulfurique a pour but d'arrêter le
raîné mécaniquement. L'emploi d'une solution sa-
le chlorhydrique comme liquide de lavage est à re-
lorsqu'on ne tient pas à la siccité du gaz.

lorhydrique gazeux doit être recueilli sur le mercure
vases secs, sa solubilité dans l'eau étant considérable.

contenant de l'acide sulfurique concentré, une colonne cher remplie de ponce sulfurique.

Le déversement du gaz chlorhydrique dans l'atmosph sente des inconvénients qui rendent avantageux, dans cas, l'adoption des dispositions indiquées au § 603.

Le sulfate de soude qui forme le résidu de l'opération p recueilli et purifié (voy. *Sulfate de soude*).

667. Par la solution du commerce. — La solution d'acide chlorhydrique du commerce, de densité 1,17, ab de l'acide chlorhydrique gazeux lorsqu'on la chauffe. Ce dégage en entraînant une proportion d'eau, croissante température. Finalement le résidu, aussi bien que ce qui est un mélange d'acide et d'eau dans les proportions de valent d'acide pour un nombre d'équivalents d'eau varia à 16. Le gaz qui se dégage pendant les premiers mom chauffage peut être recueilli sur la cuve à mercure, après desséché dans une colonne à ponce sulfurique.

A cet effet, on introduit l'acide du commerce dans un avec quelques petits fragments de charbon destinés à riser le dégagement; on adapte au bouchon un tube sant le gaz dans un flacon laveur à acide sulfurique, p une colonne à dessécher, d'où il se rend sur la cuve cure.

On peut modifier cette méthode et s'en servir pour ext la solution d'acide chlorhydrique presque tout l'acide qu' tient. Il suffit de mélanger peu à peu de l'acide sulfuriq centré à cette solution, pour provoquer le dégagement chlorhydrique qu'elle renferme. On place la solution dans u à deux tubulures, par le goulot duquel on fait écouler do l'acide sulfurique contenu dans un entonnoir ou dans poule à robinet, fixés au bouchon; l'une des tubulures p tube de sûreté en S fermé par du mercure, l'autre un tube gement qui conduit le gaz, d'abord dans un laveur à acid rique, puis dans une colonne à dessécher, et enfin sur l mercure.

Ce procédé est évidemment inférieur au précédent po parer du gaz chlorhydrique sec. Il est néanmoins commode on veut avoir une petite quantité de gaz chlorhydriqu

une de ses branches placée horizontalement, et au moyen d'un houc, avec un appareil fournissant un courant régulier d'hy- anche verticale de ce tube (fig. 272) est effilée à la lampe, puis elle-même à son extrémité inférieure. L'air étant complète- de l'appareil, on enflamme l'hydrogène à l'orifice du tube. on a rempli de chlore une vaste éprouvette à pied, et on l'a con- par une plaque de verre rodée. Enlevant cette fermeture, on doucement dans l'éprouvette le tube portant la flamme d'hy- onstate que l'hydrogène, qui brûlait à l'air, continue à brûler , mais sa flamme est devenue livide. plus que le gaz acide chlorhydrique cette combustion se dissout dans nuniquant à celle-ci la propriété de quement le tournesol.

FIG. 272.
Combustion de l'hydrogène dans le chlore.

s une éprouvette résistante et de itre au plus, on introduit de l'hy- à la moitié de son volume, puis, eau, on achève rapidement de la du chlore. On ferme l'éprouvette on l'incline plusieurs fois en diffé- r mélanger les deux gaz, et, ouvrant proche celui-ci d'une flamme. Une rgique se produit immédiatement et donne naissance à de drique.

est plus énergique encore lorsqu'on la produit dans un flacon ture; mais comme elle provoque le plus souvent la rupture du écessaire d'envelopper celui-ci d'un torchon roulé sur lui- viter la projection des éclats de verre qui pourraient blesser

doit être fait à l'abri de la lumière directe du soleil qui pro-

ment au soleil, en enlevant au moyen d'une corde ou d'une perche un de carton qui le tient dans une obscurité complète. La lumière du sium, ainsi que celle due à la réaction du bioxyde d'azote sur la va sulfure de carbone (§ 567), produisent le même effet.

L'expérience ne présente plus aucun danger quand on introduit le m dans une ampoule de verre mince, soufflée sur un tube de verre ferme les extrémités par des tubes de caoutchouc écrasés dans des pin talliques à ressort.

670. 3° Deux éprouvettes de même volume et dont les bords rodés p s'appliquer exactement l'un sur l'autre, sont remplies par déplacement l'une d'hydrogène et l'autre de chlore; après avoir été superposées l'autre, le joint étant enduit d'un corps gras, puis agitées, elles son données à la lumière diffuse. En quelques heures, la réaction est ter On introduit tout le système dans la cuve à eau et l'on fait glisser dou l'une des éprouvettes sur l'autre, de manière à produire entre les deux une très faible ouverture. L'eau se précipite dans l'appareil, qu'elle complètement, montrant ainsi que les volumes égaux de chlore et d'hy mis en expérience sont entrés tout entiers en combinaison.

671. Analyse. — Le voltamètre de M. Hofmann, à pô charbon, déjà décrit à propos de l'ammoniaque (§ 584, fig peut servir à établir la composition de l'acide chlorhydriq acide ne doit pas, en effet, être électrolisé avec des éle de platine, le métal étant attaqué par le chlore mis en libe

On introduit dans l'appareil un mélange de 1 volume chlorhydrique concentré et de 10 volumes d'eau saturée d rure de sodium, puis on fait passer le courant de 6 à 8 él Bunsen. L'acide chlorhydrique est décomposé ; le chl dégage au pôle positif et l'hydrogène au pôle négatif. pêche les deux gaz de se mélanger, en engageant un t d'amiante dans la branche horizontale de l'appareil.

On observe que l'hydrogène et le chlore se dégagent à v sensiblement égaux; la branche positive du tube montre ment la coloration caractéristique du chlore. L'erreur q constate est faible; elle est due à la solubilité du chlore, l est notable, même dans l'eau salée.

Si l'on verse du liquide dans le tube central et dans l'ento de manière à augmenter la pression dans l'appareil et ouvre doucement le robinet du côté du pôle positif, on co que le gaz qui s'échappe, décolore un papier de tou mouillé qu'on présente à l'orifice d'échappement ; le gaz

rgiquement, à la manière des acides les plus forts, sur les colorés : il rougit énergiquement le tournesol.

Solubilité dans l'eau. — L'extrême solubilité de l'acide drique dans l'eau permet de répéter avec ce gaz les expé- indiquées (§ 586) pour mettre en évidence la solubilité noniaque. Pour la première, on remplit le flacon par dé- nt, en profitant de la densité relativement grande du gaz drique. Quant à la seconde, elle doit être faite avec de la de tournesol bleue qui se trouve rougie au contact de

lution aqueuse d'acide chlorhydrique est l'un des réactifs importants. On la prépare en faisant passer dans l'eau rant de gaz chlorhydrique produit par les méthodes mment indiquées. Cependant ces méthodes peuvent modifiées a vantageusement, la production d'un gaz for- mélangé de vapeur d'eau ne présentant aucun incon-

u'on fait usage de la décomposition du chlorure de so- r l'acide sulfurique (§ 666), on introduit dans le ballon arin ordinaire, sans prendre la précaution de le faire fon- écrépiter ; on verse à sa surface une solution aqueuse d'a- orhydrique jusqu'à ce que le liquide recouvre un peu la e sel ; on chauffe légèrement, puis on introduit peu à peu le sulfurique concentré dans le mélange, par le tube de L'acide sulfurique et le sel sont d'ailleurs employés

elle est souvent usitée lorsqu'il s'agit de la purification de l'a chlorhydrique.

Quel que soit le mode de production que l'on adopte, le en s'échappant du ballon producteur B (fig. 273), passe da premier flacon L, où il se lave soit dans un peu d'eau, soit et n encore dans une dissolution d'acide chlorhydrique du comm qui arrête les impuretés en ne fixant fort peu d'acide chl drique. Le gaz purifié est dirigé ensuite dans une série de fl de Woulf, W et V, contenant la moitié de leur volume d'ea tillée. Le gaz chlorhydrique étant très soluble et la solution forme étant plus dense que l'eau, il vaut mieux ne pas faire ger profondément dans le liquide les tubes d'arrivée du ga

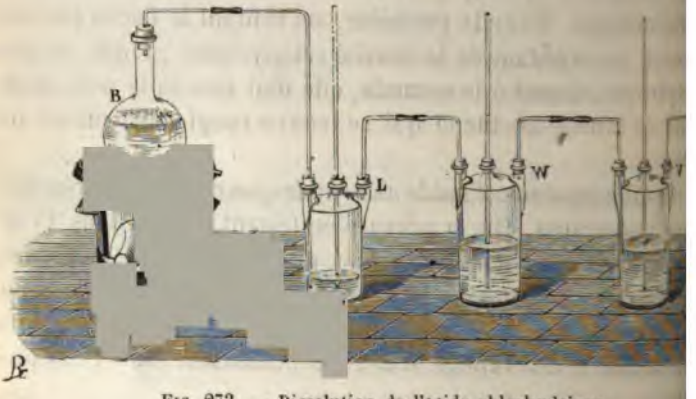


FIG. 273. — Dissolution de l'acide chlorhydrique.

évite ainsi d'augmenter inutilement la pression dans l'app et l'accroissement de densité dû à la dissolution suffit assurer l'agitation du liquide. L'absorption se produit très lorsque les tubes pénètrent de 1 centimètre dans la liqueur.

Le volume du liquide en W et en V augmente beaucoup pe le passage du gaz ; c'est pour cette raison qu'il ne faut pas re les flacons à l'origine. En même temps la température s'élè combinaison de l'eau et du gaz chlorhydrique dégageant grande quantité de chaleur. Ce phénomène s'oppose à l'absor du gaz, surtout vers la fin de l'opération, parce que la solu est beaucoup moindre à chaud qu'à froid. Il est dès lors n saire, si l'on veut obtenir une solution concentrée, de refroid flacons W et V. A cet effet, on les place dans des cristallisoi

ns des terrines que l'on remplit d'eau jusqu'au-dessus du eau du liquide à l'intérieur.

L'acide chlorhydrique attaque certaines matières organiques notamment le liège des bouchons. Cette attaque se produit peu eu dans l'appareil précédent, et si la solution vient ensuite nouiller le liège altéré par l'acide, elle prend une coloration ine plus ou moins foncée. Il est donc nécessaire d'éviter le ntact du liquide et des bouchons.

Cet inconvénient porte beaucoup de chimistes à abandonner sage de l'appareil de Woulf pour la préparation de la solution cide chlorhydrique. L'absorption du gaz se fait d'ailleurs avec e telle facilité, qu'on peut la réaliser dans l'appareil le plus nple, c'est-à-dire en faisant arriver le gaz lavé, dans l'eau d'un con ouvert à l'air et refroidi extérieurement par un courant au. Si le dégagement gazeux n'est pas trop rapide, on n'é- uve aucune perte notable de gaz et l'on arrive à charger la ution d'une quantité d'acide bien suffisante pour la plupart s usages.

Cette solution doit être conservée dans un flacon bouché en verre.

674. *Préparation de la dissolution pure.* — Lorsque les réactifs ployés pour produire l'acide chlorhydrique sont purs et que le age dans le flacon L a arrêté les matières entraînées mécani- ement par le courant gazeux, la solution est elle-même pure. utefois ces conditions se sont pas celles qui se présentent rdinaire. L'acide sulfurique du commerce est arsenical, les rites avec lesquelles on le produit contenant de l'arsenic; l'acide orhydrique qu'il fournit est par suite arsenical. Le chlorure de lium raffiné peut être obtenu facilement dans des conditions de reté suffisante; si donc on le traite par l'acide sulfurique pur, éparé comme il a été dit (§ 628 et § 629), on peut, en opérant ivant les indications précédentes, obtenir de l'acide chlor- drique pur. C'est là le procédé auquel on doit donner la pré- ence.

La solution d'acide chlorhydrique du commerce, en dehors de rsenic qui s'y trouve à l'état de chlorure d'arsenic volatil $AsCl^3$, ntient d'ordinaire de l'acide sulfurique et des sels; elle ren- me de plus, tantôt de l'acide sulfureux, tantôt du chlore libre. purification est assez délicate, aussi a-t-on proposé de très

nombreux procédés pour l'effectuer ; nous n'en citerons qu'un petit nombre.

675. Si l'acide à purifier est chargé d'acide sulfureux, ce qui se reconnaît à l'action décolorante qu'il exerce sur la solution diluée de permanganate de potasse, on l'étend d'eau de manière à lui donner la densité 1,13, puis on l'additionne d'une petite quantité de bioxyde de manganèse en poudre, qui forme du chlore. On plonge ensuite dans le mélange des lames de cuivre bien décapées, en les maintenant verticalement dans toute la hauteur du liquide. Après un ou deux jours de contact dans un endroit tiède, on enlève les lames, on les décape de nouveau en les frottant avec du grès, et on les met une seconde fois en contact avec l'acide pendant vingt-quatre heures. L'arsenic, le chlore et le thallium sont fixés par le cuivre, tandis que le perchlorure de fer volatil est ramené à l'état de protochlorure non volatil. On décante la liqueur et on la chauffe dans un ballon avec de la tournure de cuivre. Cette dernière maintient réduit le chlorure ferreux, et empêche ainsi qu'il ne distille du chlorure ferrique. On recueille comme précédemment, dans l'eau distillée, le gaz qui se dégage.

676. On dilue l'acide du commerce jusqu'à ce que sa densité soit 1,13 environ, et on le sature d'hydrogène sulfuré, ou plus simplement on l'additionne d'une petite proportion de sulfure de baryum qui forme du chlorure de baryum et de l'hydrogène sulfuré : l'acide sulfureux est détruit par ce dernier, en donnant du soufre (§ 640), le chlore est changé en acide chlorhydrique avec dépôt de soufre (§ 658), l'arsenic se précipite à l'état de sulfure d'arsenic, le perchlorure de fer est réduit à l'état de protochlorure. On laisse déposer et l'on décante, ou même on filtre sur un papier double. On chauffe dans un appareil distillatoire la liqueur claire, en recueillant dans l'eau les premières portions qui se dégagent et qui renferment de l'hydrogène sulfuré. Lorsque le gaz dégagé, dissous dans un peu d'eau, cesse de noircir les sels de cuivre, on recueille dans un autre récipient l'acide chlorhydrique pur qui distille. Il est bon de ne pas pousser trop loin la distillation, les dernières portions pouvant contenir des sels entraînés, et notamment du chlorure de fer.

Ce procédé de purification ne fournit qu'une dissolution diluée.

677. *Densités des dissolutions aqueuses.* — Le tableau suivant (J. Kolb) fait connaître le poids d'acide chlorhydrique HCl, contenu dans 100 parties en poids d'une dissolution de densité donnée, soit à 0°, soit à + 15°. Il est à remarquer que le coefficient

atation des dissolutions concentrées d'acide chlorhydrique huit ou neuf fois plus considérable que celui de l'eau, l'in-ce de la température ne saurait être négligée.

ITÉS.	Degrés Baumé.	HCl contenu dans 100 parties à 0°	HCl contenu dans 100 parties à + 15°	DENSITÉS.	Degrés Baumé.	HCl contenu dans 100 parties à 0°	HCl contenu dans 100 parties à + 15°
00	0	0,0	0,1	1,134	17	25,2	26,6
07	1	1,4	1,5	1,143	18	27,0	28,4
14	2	2,7	2,9	1,152	19	28,7	30,2
22	3	4,2	4,5	1,157	19,5	29,7	31,2
29	4	5,5	5,8	1,161	20	30,4	32,0
36	5	6,9	7,3	1,166	20,5	31,4	33,0
44	6	8,4	8,9	1,171	21	32,3	33,9
52	7	9,9	10,4	1,175	21,5	33,0	34,7
60	8	11,4	12,0	1,180	22	34,1	35,7
67	9	12,7	13,4	1,185	22,5	35,1	36,8
75	10	14,2	15,0	1,190	23	36,1	37,9
83	11	15,7	16,5	1,195	23,5	37,1	39,0
91	12	17,2	18,1	1,199	24	38,0	39,8
00	13	18,9	19,9	1,205	24,5	39,1	41,2
08	14	20,4	21,5	1,210	25	40,2	42,4
16	15	21,9	23,1	1,212	25,2	41,7	42,9
25	16	23,6	24,8				

3. Essai de l'acide chlorhydrique pur. — Cet essai doit urs être fait pour l'acide employé en analyse. Il porte sur les ères suivants :

cide pur est incolore et volatil sans résidu (*sels fixes*). Il reste ore pendant son évaporation (*perchlorure de fer*). Il ne bleuit papier d'iodure de potassium amidonné et il ne décolore pas go (*chlore*). Il ne décolore pas l'iodure d'amidon (*acide sul-x*). Étendu d'eau, il ne se trouble pas, même lentement, par orure de baryum (*acide sulfurique*). Chauffé vers 90°, après on de protochlorure d'étain, il ne donne pas de précipité et incolore (*arsenic*).

4. Eau régale. — En mélangeant 3 parties d'acide chlor-que avec 1 partie d'acide azotique, on obtient le mélange sous le nom d'eau régale, à cause de sa propriété de dis-e l'or, métal qui n'est attaqué par aucun des deux acides

Ce fait peut être mis en évidence en introduisant dans un matras une feuille d'or battu, avec de l'acide chlorhydrique pur, et dans un autre matras une seconde feuille semblable, avec de l'acide azotique pur. En chauffant les deux matras, l'or n'est pas attaqué et reste en suspension dans les liqueurs; mais si l'on vient à mélanger les contenus des deux vases, l'or se dissout et disparaît aussitôt.

C. — Chlorure de soufre.

Équiv. : $S^2Cl = 67,5 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $S^4Cl^2 = 135 = S^2Cl^2 = 1$ *vol.*

680. *Liquide* jaune, huileux, fumant à l'air, découvert par Thomson.
Densité à 0° : 1,687.
Point d'ébullition : 136°.
Densité de vapeur ramenée à 0° et à la pression 0m,760 : 4,77 par rapport à l'air; 68,5 par rapport à l'hydrogène.

681. Préparation par le chlore et le soufre. — L'appareil (fig. 274) se compose d'une cornue tubulée C, adaptée par son col à un ballon tubulé

Fig. 274. — Préparation du chlorure de soufre.

et à long col B, servant de réfrigérant; la seconde tubulure du ballon est fermée par un bouchon que traverse un tube droit; quant à celle de la cornue, elle porte de la même manière un tube recourbé une fois, dont l'une des branches plonge jusqu'au fond de la cornue. Tout l'appareil étant parfaitement sec, on place du soufre dans la cornue jusqu'à la moitié de sa hauteur; on dispose celle-ci, protégée par une toile métallique, sur un fourneau, et le ballon dans une terrine contenant de l'eau. On chauffe doucement le soufre jusqu'à fusion; puis, par le tube recourbé, on fait arriver à sa surface

un courant de gaz chlore préparé dans un ballon A, lavé à l'eau en L, et desséché dans une colonne à chlorure de calcium K. Le chlorure de soufre prend naissance et distille peu à peu dans le récipient. Lorsque presque tout le soufre a été ainsi transformé, on introduit le liquide du ballon dans un appareil distillatoire muni d'un thermomètre (§ 235, fig. 144) et l'on redistille.

Le protochlorure de soufre n'étant pas la seule combinaison que forment les éléments qui le composent, il est nécessaire, d'abord de laisser toujours dans le liquide un excès de soufre non transformé, puis, en distillant, de fractionner le produit et de recueillir à part le liquide qui passe dans le voisinage de 136°. Les produits plus volatils, qui sont aussi plus colorés, renferment une plus forte proportion de chlore. Les produits moins volatils tiennent au contraire un excès de soufre en dissolution.

L'eau décompose le chlorure de soufre.

6.

BROME

Équiv. : Br = 80 = 2 *vol.* = *P. atom.*

682. *Liquide* rouge brun, à odeur irritante, découvert par Balard en 1826.

Densité à 0° : 3,1872.

Solidifiable par refroidissement, en cristaux rouges, fusibles à — 24°,5.

Point d'ébullition : 63°.

Densité de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 5,54 par rapport à l'air ; 80 par rapport à l'hydrogène. *Poids du litre de vapeur* à 0° et sous la pression 0m,760 : 7gr,163.

Chaleur spécifique : 0,0843 à — 51° et à l'état solide ; 0,05552 à l'état de vapeur et à poids constant ; 0,29900, à l'état de vapeur et à volume constant. *Chaleur latente de volatilisation* : 50,95.

Solubilité : 3,60 parties dans 100 parties d'eau à 5° ; 3,23 parties à 15°.

683. PRÉPARATION. — Dans une cornue de 500 centimètres cubes, portant une tubulure bouchée à l'émeri, on introduit 35 grammes de bromure de potassium, 71 grammes de bioxyde de manganèse finement pulvérisé, et un mélange refroidi de 30 grammes d'acide sulfurique (16 centimètres cubes) avec 90 grammes d'eau. Après avoir fermé la tubulure de la cornue, on introduit le col de celle-ci dans un ballon jusqu'au centre duquel il pénètre. La cornue est ensuite disposée sur un fourneau, et le ballon plongé dans une terrine contenant de l'eau très froide que l'on renouvellera pendant l'opération, ou mieux encore de l'eau glacée. On chauffe doucement ; une réaction analogue à l'une de celles au moyen desquelles on produit le chlore (§ 648) se manifeste, et du brome, après avoir rempli la cornue de vapeurs rouges, se condense dans le ballon :

$$KBr + MnO^2 + 2\,SO^3,HO = SO^3,KO + SO^3,MnO + Br + 2\,HO.$$

Il est nécessaire, pour éviter les pertes, de refroidir soigneusement le récipient, le brome possédant une tension de vapeur considérable à la température ordinaire. Il est bon aussi d'opérer dans un endroit bien ventilé, les vapeurs de brome attaquant énergiquement les voies respiratoires.

A. — Acide bromhydrique.

Équiv. : HBr = 81 = 4 *vol.* = *P. mol.*

684. *Gaz* incolore, fumant à l'air, à odeur piquante, découvert par Balard en 1826.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 2,71 par rapport à l'air ; 40,5 par rapport à l'hydrogène. *Poids du litre* à 0° et sous la pression 0m,760 : 3gr,63.

Liquéfiable à — 69°. *Solidifiable* à — 73°.

Solubilité à 10° et sous la pression 0m,760 : 600 volumes environ pour 1 volume d'eau, avec formation de combinaisons multiples.

685. Préparation par le brome, le phosphore et l'eau. — Dans une éprouvette à pied de 250 centimètres cubes (fig. 275), on introduit 15 grammes de phosphore rouge, mélangé d'une quantité de verre concassé suffisante pour remplir aux trois quarts l'éprouvette ; on arrose la masse avec un peu d'eau ou mieux avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique provenant d'une préparation antérieure, ces liquides étant employés en proportion suffisante pour mouiller la matière sans s'accumuler notablement au fond du vase. A l'orifice de ce dernier, on adapte un bouchon que traversent un tube abducteur et une petite ampoule à robinet. Le tube abducteur trois fois recourbé, étant plongé par son extrémité dans une cuve à mercure, et la partie tubulaire de l'ampoule étant enfoncée jusqu'à une certaine profondeur dans le mélange qui remplit l'éprouvette, on verse dans l'ampoule 50 grammes de brome. On ouvre doucement le robinet, et on laisse couler peu à peu le brome sur le phosphore. Il se forme d'abord, par combinaison directe, du bromure de phosphore PBr^3, puis ce composé, se trouvant dès sa formation en contact avec l'eau, donne de l'acide bromhydrique et de l'acide phosphoreux PH^3O^6 :

Fig. 275.
Acide bromhydrique.

$$PBr^3 + 6HO = PH^3O^6 + 3HBr.$$

On enfonce le tube d'arrivée du brome jusqu'au fond de l'éprouvette, afin que la vapeur de brome traverse une certaine hauteur du mélange de verre humide et de phosphore, et que ce dernier corps réagisse sur lui. Il est

ırs nécessaire, pour que le brome ne soit pas notablement entraîné, de re l'opération lentement.

hosphore blanc pourrait être employé en petits fragments, à la place sphore rouge, mais son action sur le brome est tellement énergique, ne permet guère de régler convenablement l'opération et qu'elle peut être dangereuse.

on se propose de préparer une solution aqueuse d'acide bromhydrique, de faire passer un courant du gaz produit comme il vient d'être dit, n flacon renfermant de l'eau distillée, et de refroidir la dissolution, dont pérature s'élève beaucoup.

on veut seulement une solution non saturée d'acide, il suffit de distiller lange de 10 parties de brome et de 15 parties d'eau, dans lequel on a peu à peu, en agitant, 1 partie de phosphore rouge. Il passe à la dis- n un liquide bouillant d'une manière constante à 126° et contenant le la moitié de son poids d'acide (48,17 pour 100).

oduction du gaz bromhydrique étant toujours délicate, il est avan- , dans la préparation de la solution saturée, de faire passer le gaz, non ns de l'eau, mais dans une solution déjà chargée d'acide et obtenue dernière méthode.

Préparation par le brome et la paraffine. — L'appareil se compose ux cornues, l'une renfermant la paraffine, l'autre contenant le brome. de la seconde pénètre dans la tubulure de la première par un tube recourbé à angle droit et rodé sur la tubulure afin d'obtenir sans on une fermeture exacte; ce tube plonge jusqu'au fond de la cornue ntient la paraffine. A l'aide d'un bain d'huile, on chauffe la paraffine et, au moyen d'un bain-marie, le brome à 65°. Dans ces conditions, le distille lentement et sa vapeur réagit sur la matière organique : une portion du brome se substitue à l'hydrogène dans la paraffine, qu'une autre portion s'unit à l'hydrogène déplacé pour former de bromhydrique.

$$C^{2n}H^{2m} + Br^2 = C^{2n}H^{2m-1}Br + HBr.$$

oduit organique bromé qui se forme ainsi n'est pas stable à la tempé- de l'expérience; il se décompose peu à peu en dégageant sous forme bromhydrique une grande partie de son brome. Le gaz qui se dégage pouillé des vapeurs de brome qu'il contient en petite quantité, par ssage à travers un tube en U contenant un mélange de verre et osphore rouge, que l'on a imbibé d'une solution d'acide bromhy- ; il est ensuite recueilli rapidement sur la cuve à mercure ou mis en ution dans l'eau.

pareil peut être simplifié en introduisant le brome dans la paraffine au d'une ampoule à robinet. Toutefois, à cause de la température élevée elle l'appareil est porté, il faut, dans ce cas, que l'ampoule soit munie ube inférieur très long qui l'éloigne de la cornue et la met à l'abri de chauffement.

7.

IODE

Équiv. : I = 127 = 2 *vol.* = *P. atom.*

687. *Élément* à éclat métallique, découvert par Courtois en 1811.

Cristallisé en octaèdres dérivés d'un prisme rhomboïdal droit. *Densité* à 17°. *Point de fusion* : 113°,6.

Point d'ébullition : 175°; vapeur violette. *Densité de vapeur* à 0° et sous la 0m, 760 : 8,716 par rapport à l'air ; 127 par rapport à l'hydrogène.

Chaleur spécifique : 0,05412 à l'état solide ; 0,10822 à l'état liquide. *Chaleur de fusion* : 11,7. *Chaleur latente de volatilisation* : 23,95.

Solubilité : une partie dans 5524 parties d'eau à 10°.

PRÉPARATION

688. Par l'iodure de potassium et le chlore. — On sout 20 grammes d'iodure de potassium dans 150 gr d'eau, et après avoir placé la solution dans un flacon, o passer un courant de chlore gazeux (§ 644), au moyen d'u de verre plongeant jusqu'au fond du flacon. Le chlore me en liberté :

$$KI + Cl = KCl + I.$$

Tout d'abord l'iode libre se dissout dans l'iodure de pot non décomposé, en formant une liqueur brune foncée (iod potassium ioduré), puis, l'afflux du chlore continuant, l'i précipite abondamment à mesure que son dissolvant, l'iod potassium, est lui-même décomposé en quantité croissante. lement la liqueur se décolore presque complètement, en cons seulement la teinte claire de l'eau iodée. On surveille attentiv la production de cette décoloration et, dès qu'elle est effe on arrête le courant de chlore : prolongé, ce dernier attaq l'iode libre, formerait avec lui du chlorure d'iode, que décomposerait ensuite en donnant de l'acide chlorhydrique l'acide iodique, réactions qui entraîneraient des pertes en On décante la liqueur, on verse la masse d'iode tenue en su sion dans l'eau, sur un entonnoir dont la douille est obstru un tampon d'amiante, puis on essore le produit à la tr (§ 355), en le lavant avec une petite quantité d'eau. On place

natière solide sur une soucoupe et on l'expose dans une cloche petites dimensions, avec un vase plat contenant un peu d'acide furique : ce dernier fixe la vapeur d'eau émise par l'iode nide qui se dessèche. L'iode brut et sec, est introduit dans petite cornue de verre à col large, et enfin distillé. Il se con- se dans le col de la cornue et aussi à l'intérieur d'un flacon de re dans lequel on a introduit sans bouchon l'extrémité de ce

n peut distiller directement l'iode simplement essoré par des pressions répétées entre plusieurs doubles de papier buvard ; lus grande partie de l'eau se trouve volatilisée avant que l'iode ntre en ébullition. Si l'on a soin de chauffer le col de la cornue une flamme de gaz au moment où l'iode commence à dis- r, les premières vapeurs de ce corps chassent toute trace d'eau s de l'appareil. Changeant alors le vase qui sert de récipient, ecueille l'iode sec qui distille ensuite.

'iodure de potassium représente dans cette préparation, le ange de sels dont la solution incristallisable constitue les eaux es des cendres de varechs que traite l'industrie. Si l'on a ces x mères à sa disposition, après les avoir diluées, on les traite me la solution d'iodure de potassium pur, mais en ayant soin les aciduler préalablement par l'acide sulfurique : celui-ci ompose les sulfures, sulfites et hyposulfites, en donnant de ide sulfureux et un dépôt de soufre. On porte à l'ébullition r chasser les gaz produits et agglomérer le soufre précipité, filtre, puis on traite par le chlore ainsi qu'il vient d'être dit.

9. Par l'iodure de potassium, l'acide chlorhydrique et le chlorate otasse. — A une dissolution de 20 grammes d'iodure de potassium dans grammes d'eau, on ajoute d'abord 40 grammes d'acide chlorhydrique du nerce, puis du chlorate de potasse en poudre fine. Ce dernier sel, au con- de l'acide chlorhydrique, fournit du chlore qui met l'iode de l'iodure en té. La réaction est la suivante :

$$6\,KI + 6\,HCl + ClO^5,KO = 7\,KCl + 6\,I + 6\,HO.$$

est indispensable d'ajouter une quantité de chlorate exactement pesée et espondante à la formule précédente, c'est-à-dire égale à $2^{gr},45$ pour les s donnés ci-dessus. Un excès de chlorate et par suite de chlore, donne orure d'iode, ce qui entraîne une perte en iode, le métalloïde se vant ensuite changé en acide iodique ; un défaut de chlorate laisserait la liqueur de l'iodure non décomposé.

On chauffe légèrement pour terminer la réaction. Après refroidissement, on sépare l'iode, on l'essore et on le traite ainsi qu'il a été dit (§ 688).

Dans cette réaction l'acide sulfurique peut remplacer l'acide chlorhydrique à quantité équivalente :

$$6KI + 6SO^3,HO + ClO^5,KO = 6SO^3,KO + KCl + 6I + 6HO.$$

Dans ce cas l'acide iodhydrique donne de l'iode et de l'eau, sous l'action de l'oxygène fourni par le chlorate.

690. PAR L'IODURE DE POTASSIUM, L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET LE BIOXYDE DE MANGANÈSE. — De même, le bioxyde de manganèse pulvérisé et préalablement titré (voy. *Essai d'un oxyde de manganèse*) peut être substitué au chlorate de potasse :

$$KI + 2HCl + MnO^2 = MnCl + KCl + I + 2HO,$$

soit que l'on fasse usage de l'acide chlorhydrique, comme l'indique la formule précédente, soit qu'on le remplace par l'acide sulfurique :

$$KI + 2SO^3,HO + MnO^2 = SO^3,MnO + SO^3,KO + I + 2HO.$$

691. Cette méthode, souvent suivie dans l'industrie pour l'extraction de l'iode, est également applicable dans les laboratoires pour régénérer l'iode des *résidus d'iode* provenant des réactions dans lesquelles on emploie l'iode par grandes quantités, ainsi que cela arrive très fréquemment en chimie organique. A cet effet, après avoir additionné les résidus d'un excès de soude, on les évapore à siccité et, avant leur solidification, on les mélange en agitant d'un peu de charbon en poudre ; s'ils contiennent des matières organiques en quantité suffisante, le charbon n'est pas nécessaire. On place la masse dans une marmite de fonte et on la porte au rouge sombre. La calcination en présence du charbon détruit les iodates. Après refroidissement, on reprend par l'eau, on neutralise par l'acide chlorhydrique, on filtre la liqueur et on mesure exactement son volume.

Prélevant 10 centimètres cubes du liquide ainsi préparé, on y dose l'iode (voy. *Dosage de l'iode*) et un simple calcul de proportions permet de conclure du résultat obtenu sur les 10 centimètres cubes, le poids d'iode contenu dans toute la liqueur. Ajoutant alors à cette dernière un excès d'acide chlorhydrique, on projette peu à peu dans le mélange une quantité de bioxyde de manganèse titré (voy. *Essai d'un oxyde de manganèse*) et pulvérisé, calculée d'après la formule indiquée et pesée exactement. On agite de temps en temps avec une tige de verre et, au bout de vingt-quatre heures, l'iode mis en liberté s'est déposé. On le recueille, on le lave à la trompe, on l'essore, puis on le sèche.

Le chlorate de potasse peut servir de même dans cette opération (§ Il a l'avantage de ne laisser aucun résidu solide qui se mélange à l précipité.

A. — Acide iodhydrique.

Équiv. : HI = 128 = 4 *vol.* = *P. mol.*

Gaz incolore, fumant à l'air, altérable par la lumière, à odeur piquante, découvert par Gay-Lussac.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 4,443 par rapport à l'air ; 64,2 par rapport à l'hydrogène. *Poids du litre* à 0° et sous la pression 0m,760 : 5gr,73.

Liquéfiable et solidifiable : fusible à — 55°.

Solubilité à 10° et sous la pression 0m,760 : 425 litres pour 1 litre d'eau, avec formation de plusieurs combinaisons.

PRÉPARATION

693. Par l'iode, le phosphore et l'eau. — Quand on traite par l'eau l'iodure de phosphore PI^3, il est décomposé aussitôt, en produisant de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique :

$$PI^3 + 6HO = PH^3O^6 + 3HI.$$

C'est cette réaction que l'on utilise d'ordinaire pour la préparation de l'acide iodhydrique, mais en formant l'iodure de phosphore dans la même opération où on le décompose.

Au col d'une cornue tubulée et polie à l'émeri, de 250 centimètres cubes, on soude à la lampe un tube de verre recourbé une fois (fig. 276). On introduit dans la cornue 3 grammes de phosphore rouge et 5 grammes d'eau, puis 60 grammes d'iode ; enfin, on chauffe doucement. L'iodure de phosphore, se formant au sein de l'eau, est décomposé aussitôt, et l'acide iodhydrique se dégage.

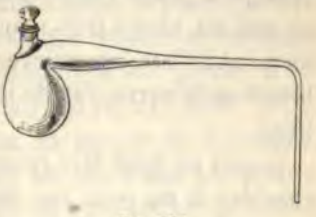


Fig. 276.
Cornue pour la préparation de l'acide iodhydrique.

Il est important d'employer les réactifs dans des proportions exactement déterminées. Les quantités indiquées ci-dessus paraissent être les meilleures ; elles diffèrent cependant de celles qui correspondent à l'action du triiodure de phosphore sur l'eau, formulée plus haut. Cela est dû à ce que l'acide phosphoreux formé dans ce dernier cas, se détruit si l'on élève un

peu trop la température, en acide phosphorique et hydrogène phosphoré :

$$4PH^3O^6 = 3PO^5,3HO + PH^3.$$

Or l'hydrogène phosphoré s'unit à l'acide iodhydrique pour produire de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PH^3,HI, composé cristallisé qui se sublime dans le col de la cornue, obstrue celui-ci, et détermine des explosions. Par l'emploi d'un excès d'iode, on transforme l'acide phosphoreux en acide phosphorique, et l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré cesse de se produire. La réaction est alors la suivante :

$$P + 5I + 8HO = PO^5,3HO + 5HI.$$

Il est avantageux de substituer à l'eau une solution d'acide iodhydrique; celle-ci dissout l'iode et favorise ainsi la réaction pendant la première partie de l'opération.

L'emploi du phosphore blanc est dangereux à cause de la vivacité de la combinaison de ce corps avec l'iode.

On recueille le gaz iodhydrique par déplacement, c'est-à-dire en le dirigeant par un tube au fond des flacons secs où on veut l'introduire. Sa densité très considérable, se prête bien à cette pratique. Quand l'acide gazeux s'échappe par l'orifice du flacon, ce qui est rendu très manifeste par les épaisses fumées blanches formées à l'air, on enlève le tube et on ferme le flacon avec un bouchon de verre, l'acide iodhydrique attaquant énergiquement le liège.

Ce gaz ne peut être recueilli sur l'eau, dans laquelle il est très soluble; il ne peut pas davantage être recueilli sur le mercure qui le décompose. Enfin, il ne doit pas être desséché par l'acide sulfurique; ce composé l'altère et met de l'iode en liberté.

694. En faisant passer le gaz iodhydrique dans l'eau, on obtient aisément sa *solution aqueuse* qui est usitée comme réactif. La dissolution s'effectuant avec dégagement de chaleur, il est nécessaire, si l'on veut obtenir une liqueur saturée, de refroidir soigneusement au-dessous de 10°, avec de l'eau glacée par exemple, le flacon dans lequel se trouve la solution. On arrive ainsi à préparer une liqueur de densité égale à 2, et fumant très

La dissolution de gaz iodhydrique est rapidement altérable à la mière; les flacons qui la contiennent doivent être conservés dans lieu obscur.

695. Par l'iode, l'hydrogène sulfuré et l'eau. — Cette ction s'applique exclusivement à la production de l'acide hydrique dissous.

Dans un flacon renfermant 30 grammes d'eau, on introduit grammes d'iode et, au moyen d'un tube de verre plongeant qu'au fond, on fait passer lentement un courant d'hydrogène furé (§ 633 à § 636). Le gaz se décompose au contact de l'iode donnant du soufre qui se précipite et de l'hydrogène qui forme c l'iode de l'acide iodhydrique, lequel se dissout dans l'eau :

$$I + HS = HI + S.$$

La réaction est d'abord peu marquée à cause de la faible solu- té de l'iode dans l'eau; mais, après qu'il s'est formé une cer- ne quantité d'acide iodhydrique, ce dernier dissout l'iode et périence peut alors être conduite plus rapidement. On aug- nte donc peu à peu le courant d'hydrogène sulfuré. La solu- n, colorée tant que de l'iode libre subsiste, devient incolore sque la réaction est terminée. On laisse alors reposer, on dé- te le liquide clair, et on verse le soufre déposé et mélangé cide dans un entonnoir dont la douille a été garnie d'un pon d'amiante (§ 346). Le liquide clair est réuni à celui qui a décanté. On peut activer la filtration au moyen de la trompe 55), et laver ensuite le soufre avec un peu d'eau qui donne liqueur faiblement chargée d'acide et susceptible de servir s une autre opération.

L'acide iodhydrique ainsi obtenu est souillé d'hydrogène sul- é. Quand on opère sur des quantités plus fortes que celles in- uées plus haut, il peut être facilement purifié. On l'introduit s une cornue tubulée à laquelle on a adapté un ballon tu- é, susceptible de servir à la fois de récipient et de réfrigérant. ès avoir fixé un thermomètre à la tubulure de la cornue, on te à l'ébullition. Les premières portions qui distillent entraînent drogène sulfuré; elles sont de plus très riches en eau. En tinuant, on voit bientôt la température s'élever et se fixer 27°. On change alors le récipient et on recueille jusqu'à la

fin de la distillation, un liquide bouillant à température con
d'une densité égale à 1,70, renfermant 57 pour 100 d'a
correspondant à la formule HI + 11HO.

8.

FLUOR

Équiv. : Fl = 19 = *P. atom.*

A. — Acide fluorhydrique.

Équiv. : HFl = 20 = 4 *vol.* = *P. mol.*

696. *Synonyme :* acide fluorique.

Liquide, très acide, fumant à l'air, découvert par Scheele en 1771. *Densité* à 12°,5. *Point d'ébullition :* 19°,4. *Non solidifié* à — 40°. *Très soluble* da

697. Préparation par le fluorure de calcium et l'acide sulfur
L'acide fluorhydrique attaquant énergiquement le verre, sa prépar
peut être effectuée dans
de cette matière. On se s
nairement d'ustensiles de p
plus employé est un appa
tillatoire (fig. 277) compos
pièces : 1° une sorte de
hémisphérique servant de
et qui, dans certains appa
en fonte ; 2° un chapite
pliquant exactement sur
dressés de la capsule ; 3° un

Fig. 277. — Acide fluorhydrique.

rant composé d'un tube en U dont une des branches, plus longue qu
est recourbée horizontalement et reçoit la tubulure par laquelle se te
chapiteau.

On place dans la capsule 1 partie de fluorure de calcium naturel, se
vérisé, avec 3 parties d'acide sulfurique concentré. Quand le fluo
pur, il n'y a pas d'action marquée à froid et on peut mélanger les d
tières avec une tige de fer, sans observer de dégagement sensible de
Mais d'ordinaire le fluorure naturel contient un peu de silice ou de s
composés qui fournissent avec l'acide fluorhydrique du fluorure de
(voy. ce mot) dont la présence est annoncée par d'épaisses fumée
ches. Dans ce cas, on laisse le mélange réagir à froid, en l'agitant de te
temps jusqu'à disparition des vapeurs blanches et épaisses, caractér
du fluorure de silicium.

On monte ensuite l'appareil, en assujettissant extérieurement ses

ties avec du plâtre ; on place la cornue sur un fourneau et le tube en U
s un vase où on l'entoure d'un mélange réfrigérant de glace pilée et de
marin, à parties égales. On chauffe. L'acide sulfurique décompose le fluo-
e de calcium en formant du sulfate de chaux et de l'acide fluorhydrique :

$$CaFl + SO^3,HO = SO^3,CaO + HFl.$$

e dernier se dégage et ses vapeurs vont se condenser dans le tube U.

est indispensable de chauffer doucement. Au-dessus de 300°, l'acide sulfu-
e distille en quantité notable. De plus on risque de fondre le plomb de
pareil.

e produit obtenu avec du fluorure de calcium naturel n'est jamais pur. Il
ient toujours de l'acide hydrofluosilicique (voy. ce mot), résultant de l'ac-
de l'eau sur le fluorure de silicium.

n ne doit manier l'acide fluorhydrique qu'avec prudence. Mis en contact
la peau, il produit des eschares douloureuses et lentes à guérir. On lave
parties atteintes par l'acide, avec une solution d'acétate d'ammoniaque
même avec l'ammoniaque diluée. En outre, ses vapeurs sont dange-
es à respirer.

l'on n'a pas besoin d'acide absolument privé d'eau, on peut avantageuse-
t remplacer le mélange réfrigérant par de l'eau froide, et introduire à
nce de l'eau distillée dans le tube de plomb. On obtient ainsi une solution
ou moins concentrée d'acide.

acide fluorhydrique ou sa solution sont conservés dans des bouteilles de
lb ou mieux de gutta-percha. Ils dissolvent la silice (voy. ***Fluorure de
ium***). Ils attaquent aussi les silicates et en particulier le verre pour la
ure duquel ils sont employés (§ 176).

9.

PHOSPHORE

Équiv. : Ph ou P = 31 = 1 *vol.* = *P. atom.*

Élément découvert par Brandt en 1669 et connu sous au moins deux états allo-
piques.

SPHORE BLANC. — *Synonyme :* phosphore ordinaire. Corps mou, incolore, cristal-
ant dans le système régulier, luisant à l'air dans l'obscurité. *Densité :* 1,826 à 10°.
int de fusion : 44°,3. *Point d'ébullition :* 290° environ. *Densité de vapeur* à 0° et
us la pression 0m,760 : 4,35 par rapport à l'air (mesure à 500°) et 4,5 (mesure à 1040°) ;
par rapport à l'hydrogène (mesure à 1040°), d'où poids atomique correspon-
t à 1 volume de vapeur. *Chaleur spécifique :* 0,189 à + 19°. *Solubilité :* nulle
s l'eau ; 17 pour 100 dans le sulfure de carbone à 15°. *Transformable* par la
leur en phosphore rouge avec dégagement de + 19,2 Cal. (cristallisé), ou de
20,7 Cal. (amorphe). *Très toxique.*

HORE ROUGE. — *Synonyme :* phosphore amorphe. *Solide,* dur, rouge, amorphe

quand il a été produit vers 250°, cristallisé quand il a été porté au-dessus de 550°. Découvert par E. Kopp en 1844. *Densité :* 1,96 (amorphe) et 2,34 (cristallisé). *Infusible. Émettant des vapeurs* de phosphore blanc à partir de 260°. *Non toxique.*

PROPRIÉTÉS

699. Fusion et mise en bâtons. — Dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau, on introduit des fragments de phosphore blanc et on chauffe au bain-marie jusqu'à 70° ou 80° : le phosphore fond et se trouve préservé du contact de l'air par l'eau qui le recouvre. On choisit alors un tube de verre peu épais, dont le diamètre intérieur, égal à 5 ou 6 millimètres, est celui des bâtons de phosphore que l'on se propose de mouler, et de forme conique accentuée. Cette dernière condition se trouve souvent réalisée aux extrémités de quelques-uns des tubes que fournit le commerce. On coupe le tube de 40 ou 50 centimètres de longueur, et on adapte à son extrémité la moins large un tube de caoutchouc de 2 ou 3 décimètres de longueur. Celui-ci le met en communication avec un robinet qui traverse le bouchon d'un flacon d'un litre, contenant une couche d'eau de quelques centimètres de hauteur. Le bouchon de ce flacon livre également passage à un second tube, relié à une trompe aspirante quelconque. La disposition est, en somme, analogue à celle indiquée plus haut pour la décantation à la trompe (§ 331, fig. 170), sauf que le tube à est droit. Les choses étant ainsi disposées, on enfonce le tube de verre dans la capsule, en plongeant son orifice large dans le phosphore liquéfié, puis on ouvre très doucement le robinet ; une aspiration se fait dans le tube et le phosphore s'y élève peu à peu. Lorsque la colonne de phosphore a atteint 20 ou 25 centimètres, on ferme le robinet, on enlève verticalement le tube et on le transporte sans secousse dans une éprouvette à pied, pleine d'eau froide et disposée dans le voisinage immédiat de la capsule. Le phosphore se solidifie presque aussitôt. Il ne reste plus qu'à détacher le tube de verre du caoutchouc et, en se servant d'une tige que l'on pousse suivant l'axe du tube vers son orifice le plus large, à faire sortir le bâton de phosphore que l'on conserve dans un vase plein d'eau. Toute cette manœuvre a d'ailleurs été pratiquée en plongeant les mains, le tube, la baguette de verre et le bâton de phosphore dans l'eau ; on évite ainsi toute combustion.

Un aspirateur quelconque peut être substitué à la trompe. Une poire en caoutchouc est d'un emploi recommandable. L'aspiration avec la bouche doit absolument être évitée.

Cette opération ne peut être faite sans danger qu'avec les plus grandes précautions. Toute particule de phosphore qui, chauffée à 60°, arrive au contact de l'air, s'y enflamme immédiatement et peut causer des brûlures graves. Il est nécessaire de signaler tout particulièrement les accidents qui pourraient résulter de la présence à la surface de la peau ou sous les ongles, de menus fragments de phosphore qui y adhèrent facilement et s'allument ensuite à l'air.

700. Toutes les fois qu'on veut prélever un fragment de phosphore en bâton, il est nécessaire de tenir compte des inconvénients que présente

ment à l'air de ce métalloïde. On prend avec une pince, dans le flacon où le conserve sous l'eau, un bâton de phosphore que l'on transporte dans terrine pleine d'eau. Au sein de ce liquide, on saisit le bâton de phosre avec les doigts et, à l'aide de ciseaux, on en détache un ou plusieurs gments de la grosseur voulue. Si l'on agissait de même à l'air, la chaleur au frottement des ciseaux provoquerait la combustion. Avant d'employer fragments ainsi détachés, il est nécessaire de les essorer; à cet effet, on les che très doucement avec des doubles de papier buvard, en évitant les tements.

701. Action de l'oxygène. — Si l'on place un morceau de phosphore sec une petite capsule de terre cuite et qu'on l'allume, soit en approchant une me, soit en le touchant avec un corps chaud, il brûle à l'air avec une me blanche en donnant d'abondantes vapeurs d'anhydride phosphorique :

$$P + 5O = PO^5.$$

Cette réaction est utilisée pour la préparation de ce dernier corps (§ 707). Dans l'oxygène la combustion s'effectue en produisant le même composé, s en donnant lieu à des phénomènes lumineux remarquables (§ 500).

Cette combustion peut encore être produite sous l'eau. Il suffit de faire ver par un tube un courant d'oxygène provenant d'un gazomètre, dans du sphore tenu en fusion sous une couche d'eau à 60°, au fond d'un verre à périences, pour voir la combustion s'effectuer en produisant une lumière s vive.

Exposé à l'air humide et à basse température, le phosphore blanc s'oxyde lement, en donnant lieu aux phénomènes lumineux auxquels il doit son n, et en engendrant un mélange d'acides phosphorique $PO^5,3HO$, hypophosrique $PO^4,2HO$, et phosphoreux $PHO^4,2HO$, mélange connu sous le nom *acide phosphatique*. L'oxydation est donc moins complète qu'à haute temature. Cette réaction a été utilisée pour l'analyse de l'air (§ 549).

Lorsqu'une faible masse de phosphore, présentant une surface considérable, exposée à l'air, l'oxydation élève suffisamment la température pour enmer le phosphore. Le phosphore très divisé que laisse l'évaporation d'une ution dans le sulfure de carbone, montre nettement ce fait. Dans un très petit con, on introduit un fragment de phosphore blanc desséché au papier, un peu de sulfure de carbone, puis on bouche exactement : le phosphore ne de pas à se dissoudre. Si l'on verse une petite quantité de la liqueur obte- sur une feuille de papier à filtrer et si, tenant celle-ci avec une pince en on l'agite à l'air, le dissolvant s'évapore et le phosphore qui s'est posé très divisé sur les fibres de papier, ne tarde pas à s'enflammer.

Il est nécessaire de ne laisser tomber que quelques gouttes de liqueur sur papier, et d'éviter surtout d'en répandre sur d'autres objets. Il est même imident de conserver la solution sulfo-carbonique non employée. Le mieux est e préparer que fort peu de liqueur au moment du besoin, et de détruire qui n'a pas servi, en le versant dans un vase métallique ouvert et placé plein air, puis en l'enflammant.

702. *Actions réductrices.* — Le phosphore peut même jouer le rôle d'a réducteur.

Un bâton de phosphore blanc étant plongé dans une solution de sulfat cuivre, se recouvre d'une matière foncée qui est un mélange de cuivre m lique et de phosphure de cuivre.

Avec une solution de nitrate d'argent, un dépôt analogue de phosphure gent prend naissance.

703. TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES DES DEUX FORMES ALLOTROPIQUE La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge par l'action chaleur seule, transformation limitée par l'action inverse du phosphore en phosphore blanc, ne s'opère que très lentement. La présence de fort p quantités d'iode dans le phosphore, rend au contraire ce changement presque instantané (E. Kopp).

Dans un matras d'essayeur à long col, de 100 à 120 centimètres cube introduit 20 grammes de phosphore blanc essuyé, puis au moyen d'un pénétrant jusqu'au fond du matras, on chasse l'air de celui-ci par un co de gaz carbonique, qu'on maintient ensuite pendant tout le temps de l rience, mais en soulevant le tube d'arrivée du gaz jusque dans le c matras. On chauffe ce dernier au bain-marie ; le phosphore fond lorsque sa température est voisine de 100°, on enlève le matras du marie et on y laisse tomber quelques cristaux d'iode. Le phosphore se change en phosphore rouge presque immédiatement, avec un dé ment de chaleur tel que la masse entre en ébullition et que du phosp rouge se trouve projeté sur les parois du matras.

A. — Acide phosphoreux.

Équiv. : PH^3O^6 ou PHO^4,2 HO = 82 = *P. mol.*

704. *Acide bibasique*, indiqué parfois comme tribasique PO^3,3 HO, doué de prop réductrices énergiques. *Cristallisable.*

705. PRÉPARATION. — Le trichlorure de phosphore PCl^3, mis en contact l'eau, se détruit en donnant de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydr

$$PCl^3 + 6\,HO = PH^3O^6 + 3\,HCl.$$

Il est avantageux de produire le trichlorure de phosphore et, sim nément, de le décomposer par l'eau.

Dans un ballon de 250 centimètres cubes, on introduit 50 grammes de p phore avec 120 grammes d'eau et on chauffe légèrement, de manière à fo le phosphore sous la couche d'eau. On enfonce dans le liquide, jusqu'au co du phosphore, un tube de verre amenant un courant de chlore. Le chlore s au phosphore et le trichlorure formé réagit instantanément sur l'eau. On donc maintenir toujours cette dernière en excès. Dès que tout le phosph

paru, on transvase le contenu du ballon dans une capsule de porcelaine et évapore : l'acide chlorhydrique dissous se dégage. Pour le chasser entièrement, il est nécessaire de pousser l'évaporation jusqu'à ce que de l'hydrogène phosphoré, provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux, commence à se dégager.

B. — Anhydride phosphorique.

Équiv. : $PO^5 = 71 = 2$ *vol.* *P. mol.* $= (PO^5)^2$ ou $P^2O^{10} = P^2O^5 = 4$ *vol.*

Poudre incolore, extrêmement avide d'eau, volatilisable dans le voisinage du rouge, se présentant sous deux états allotropiques.

707. Préparation par la combustion du phosphore. — Au centre d'une assiette de porcelaine, on dispose une petite capsule de terre cuite et, à côté de cette dernière, un vase à précipiter de 250 centimètres cubes, contenant quelques fragments de chlorure de calcium desséché, puis on recouvre le tout d'une cloche en verre de 3 litres, bien sèche. On abandonne l'ensemble pendant quelques heures. Après ce temps, on coupe un morceau de phosphore du volume d'un gros pois, on le sèche soigneusement avec du papier buvard et, en levant la cloche, on le place dans la capsule, en même temps qu'on enlève le vase à précipiter; puis aussitôt, en le touchant avec une tige de fer chauffée, on allume le phosphore et on remet la cloche en place. Le phosphore brûle en donne de l'anhydride phosphorique (§ 701), lequel se dépose sous la forme d'une neige blanche, en s'attachant aux parois de la cloche ou en s'accumulant dans l'assiette.

Cette expérience, qui ne fournit qu'une quantité très limitée d'anhydride, doit être rendue continue lorsqu'on veut obtenir des poids notables de produit. Le mieux est alors d'opérer dans un réservoir en zinc de grandes dimensions, où l'on y insuffler l'air sec nécessaire à la combustion du phosphore.

L'anhydride phosphorique étant extrêmement avide d'eau, doit être conservé dans des vases exactement bouchés à l'émeri.

C. — Acide métaphosphorique.

Équiv. : PHO^6 ou $PO^5,HO = 80 = P.\ mol.$

708. Préparation par l'anhydride phosphorique. — On expose à l'air humide, ou sous une cloche dont les parois ont été mouillées d'eau, de l'anhydride phosphorique étalé en couche mince sur une soucoupe. La matière se gonfle et le liquide sirupeux qu'elle forme bientôt, est de l'acide métaphosphorique.

On peut encore projeter dans de l'eau froide, par petites portions, de l'anhydride phosphorique, en évitant toute élévation de température. Chaque quantité d'anhydride qui vient au contact de l'eau, produit le bruit d'un fer rouge

qu'on y plongerait. On obtient une liqueur dans laquelle nagent des flocons insolubles. On la laisse déposer et on la décante.

L'acide métaphosphorique est monobasique. Il coagule l'albumine en solution dans l'eau et il précipite en blanc l'azotate d'argent. Il ne précipite le chlorure de baryum qu'après avoir été neutralisé. Sa solution aqueuse, maintenue en ébullition pendant quelque temps, cesse de présenter les caractères précédents et donne ceux qui sont propres à l'acide phosphorique tribasique (§ 715).

709. Par l'acide phosphorique tribasique. — Dans une capsule de platine on introduit de l'acide phosphorique ordinaire, en solution sirupeuse, et on chauffe en élevant peu à peu la température jusqu'au rouge sombre. L'acide phosphorique tribasique perd de l'eau et se change en acide métaphosphorique :

$$PO^5,3HO = PO^5,HO + 2\,HO.$$

Après refroidissement, la capsule contient une masse vitreuse, soluble dans l'eau froide en formant une liqueur qui présente les caractères indiqués ci-dessus.

La moindre trace de matière organique suffit pour colorer en brun le produit.

La calcination du phosphate d'ammoniaque ordinaire conduit au même résultat :

$$PO^5,2AzH^4O,HO = PO^5,HO + 2\,AzH^3 + 2\,HO.$$

D. — Acide pyrophosphorique.

Équiv. : PH^2O^7 ou $PO^5,2\,HO = 89 = P.\ mol.$

710. Préparation par l'acide phosphorique tribasique. — On chauffe pendant quelques heures sur un bain d'huile et à une température voisine de 215° dans une capsule de platine, de l'acide phosphorique ordinaire. Par déshydratation, il se forme de l'acide pyrophosphorique bibasique :

$$PO^5,3\,HO = PO^5,2\,HO + HO.$$

Le produit dissous dans l'eau froide, ne coagule pas la solution aqueuse d'albumine et ne précipite ni l'azotate d'argent, ni le chlorure de baryum ; il précipite ces deux derniers sels en blanc, après qu'on l'a neutralisé par un alcali.

La solution aqueuse, maintenue en ébullition pendant un certain temps, cesse de fournir les réactions précédentes et présente celles qui caractérisent l'acide phosphorique tribasique (§ 715). L'acide pyrophosphorique s'est donc transformé par hydratation en ce dernier acide.

E. — Acide phosphorique tribasique.

Équiv. : PH^3O^8 ou $PO^5,3HO = 98 = P.\ mol.$

Synonymes : Acide phosphorique ordinaire, acide orthophosphorique. *Acide tribasique*, cristallisable, inodore. *Densité* : 1,88. *Solubilité* dans l'eau très considérable.

PRÉPARATION

712. Par le phosphore et l'acide azotique. — Dans une cornue de verre de 500 centimètres cubes, on introduit 10 grammes de phosphore rouge et 60 grammes d'acide azotique ordinaire, auquel on ajoute 8 ou 10 centimètres cubes d'eau, pour diminuer l'énergie de la réaction. On engage, sans bouchon, le col de la cornue dans un ballon de verre et on dispose la panse sur un fourneau, le ballon étant maintenu plongé dans une terrine pleine d'eau froide (fig. 257, § 575), ou régulièrement refroidi par un écoulement d'eau continu. On chauffe très doucement la cornue; une réaction vive se déclare. Le phosphore s'oxyde aux dépens de l'acide azotique, lequel est transformé en vapeurs rutilantes. On diminue le feu jusqu'à ce que la réaction soit un peu calmée, puis on l'augmente de façon à provoquer la distillation d'une portion de l'acide azotique. On cohobe de temps en temps le liquide distillé. Lorsque le phosphore a disparu, on cohobe une dernière fois et on continue à chauffer pour assurer l'oxydation de l'acide phosphoreux pouvant résulter d'une oxydation incomplète. Finalement, on distille la plus grande partie de l'acide azotique.

Pour chasser les dernières traces d'acide azotique, il est nécessaire de concentrer le produit par la chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse. Cette évaporation de la liqueur, pratiquée dans un verre ou dans de la porcelaine, entraîne une destruction des silicates du verre ou de l'émail; l'acide phosphorique est dès lors souillé de matières étrangères. Il est nécessaire d'évaporer dans une capsule de platine.

On conserve l'acide phosphorique dans des flacons bouchés en verre.

713. Le phosphore blanc peut remplacer économiquement le

phosphore rouge dans cette préparation, mais son usage présente certains dangers. La réaction de l'acide azotique sur le phosphore blanc est, en effet, des plus énergiques; elle donne lieu à de véritables explosions quand on opère avec de l'acide concentré.

On se sert de l'appareil décrit ci-dessus. On y introduit 120 grammes d'acide azotique dilué, de densité 1,2, et 10 grammes de phosphore blanc. On obtient un acide de la concentration voulue, c'est-à-dire contenant sensiblement le tiers de son poids d'acide $AzHO^6$, en ajoutant à l'acide azotique dit à 40° (D = 1,383) un poids d'eau égal au sien, et à de l'acide dit à 36° (D = 1,332) 60 pour 100 de son poids d'eau. La concentration de l'acide ne doit pas être supérieure à celle qui vient d'être indiquée, mais une dilution plus grande retarde beaucoup la réaction, le phosphore n'étant plus attaqué qu'avec une extrême lenteur. Il est important de chauffer faiblement tout d'abord, puis plus fortement; on conduit d'ailleurs l'opération comme avec le phosphore rouge. Si la réaction devient lente vers la fin, par suite de l'affaiblissement de l'acide azotique, il est avantageux d'ajouter au liquide que l'on cohobe quelques centimètres cubes d'acide azotique concentré.

714. L'oxydation du phosphore rouge ou blanc par l'acide azotique, se fait plus facilement encore dans une cornue munie d'un réfrigérant *à reflux*, c'est-à-dire disposé de manière à faire refluer vers la cornue, et à introduire de nouveau dans le mélange en réaction, l'acide azotique qui distille. Le point important est alors de joindre le réfrigérant au col de la cornue sans se servir d'un bouchon de liège que l'acide attaquerait et dont les produits d'oxydation souilleraient l'acide phosphorique. Le mieux est de roder à l'émeri (§ 154) le tube du réfrigérant dans l'orifice du col de la cornue. Mais on peut aussi, après avoir assujetti solidement par un support les différentes pièces de l'appareil, maintenir le tube du réfrigérant dans le col de la cornue, au moyen de plâtre ou de lut au silicate de soude et à l'amiante (§ 486).

715. L'acide phosphorique tribasique ne coagule pas l'albumine en solution aqueuse. Il ne précipite ni l'azotate d'argent, ni l'azotate de baryte, mais, après neutralisation, il forme avec le premier réactif un précipité jaune, et avec le second précipité blanc.

e phosphorique et de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 8\,HO = PO^5,3\,HO + 5\,HCl.$$

porant la liqueur, l'acide chlorhydrique est volatilisé, et on obtient
sirupeux d'acide phosphorique.
ction s'effectue en deux phases. Dans la première, qui résulte de
l'une quantité d'eau limitée, il se fait de l'oxychlorure de phosphore
t de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 2\,HO = PCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

hlorure, lorsque l'eau est froide, tombe au fond du vase sous la
n liquide dense et insoluble. Il ne tarde pas à réagir à son tour
ement sur l'eau en excès, et à disparaître en produisant des bouil-
ts; il engendre alors de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhy-

$$PCl^3O^2 + 6\,HO = PO^5,3\,HO + 3\,HCl.$$

F. — **Hydrogène phosphoré gazeux.**

Équiv. : $PH^3 = 34 = 4$ *vol.* = *P. mol.*

combustible, non spontanément inflammable, mais acquérant cette pro-
rsqu'il est mélangé d'une petite quantité d'hydrogène phosphoré liquide,
couvert en 1783 par Gengembre.

Préparation par le phosphure de chaux et l'eau. — nge connu sous le nom de *phosphure de chaux*, et aussi ui de *phosphure de calcium* qui désigne plus exactement défini auquel ce mélange doit ses principales propriétés,

droite de la cloche, sur un fourneau à gaz pour tubes (
fig. 45), ou plus simplement, sur une grille en fil de fer (fig.
que l'on supporte par deux briques posées debout sur la pa
d'une cheminée. La partie recourbée de la cloche *abc* est l
en dehors de l'appareil de chauffage. Au moyen du gaz,
disposant sur la grille, des charbons bien allumés, on po
rouge sombre la partie horizontale du tube et la chaux
contient, puis avec une lampe à alcool, ou une flamme
faiblement mélangée d'air (§ 84), on chauffe le phosphore
partie recourbée de la cloche. Le phosphore entre en ébu
vers 290°, et sa vapeur traverse toute la colonne de cha
laquelle elle réagit. Il se produit du phosphure de ca

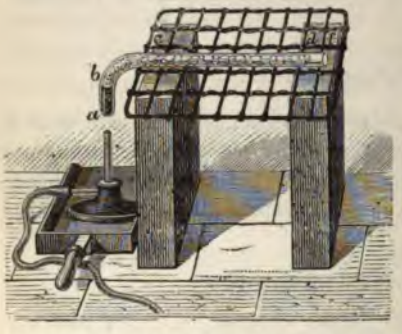


Fig. 278. — Préparation du phosphure de calcium.

tandis que l'oxygène
chaux ainsi transform
porte sur une autre q
de phosphore pour
des acides oxygénés du
phore, lesquels s'u
à de la chaux. Le m
varie d'ailleurs de
sition avec les con
de l'expérience. On
lentement le phosph
manière que la moindr
tité possible de ce
échappe à l'action de la chaux, en se réglant pour cela sur
sité de la flamme qui se produit à l'extrémité de la clo
maintient cette flamme petite. Quand tout le phosphore a
on laisse tomber une goutte d'eau sur la cloche en *c*, c'est
au point de séparation du verre pilé et de la chaux
formée; le tube se brise, et il est alors facile de mettre
la portion horizontale qu'on laisse refroidir. On conse
contenu brun dans des flacons secs et bien bouchés, apr
séparé les portions de chaux qui, situées vers l'extrémi
tube, n'ont pas subi d'une manière suffisante l'action d
phore et sont restées blanches.

En dehors des précautions générales indiquées plus haut
indispensables à observer toutes les fois que l'on manie u
aussi combustible que le phosphore, il en est une sur laqu

t insister ici. Il faut se garder de tenir directement dans la
in la lampe à alcool ou à gaz, avec laquelle on chauffe le métal-
de. La cloche se brise fréquemment et, en opérant sans pré-
ution, on risquerait de recevoir sur la main le phosphore en-
mmé. On tient donc la lampe avec une pince métallique, ou
eux on la dépose sur une pelle à feu en tôle, que l'on saisit par
manche.

720. Le phosphure de calcium impur fournit facilement de
drogène phosphoré. Il suffit de projeter les fragments de ce
ps dans un verre à expérience contenant de l'eau, pour que
bulles de gaz hydrogène phosphoré gagnent la surface du
ide. Ce gaz étant chargé d'hydrogène phosphoré liquide PH^2,
même d'hydrogène phosphoré solide P^2H, doit au premier de
composés la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. Il
le avec une flamme jaune, en produisant des fumées blanches
ide phosphorique. Lorsque l'atmosphère n'est pas agitée, ces
nières s'élèvent peu à peu, par masses séparées qui se suc-
ent comme les bulbes gazeuses qui les ont fournies, et affec-
la forme de couronnes dont le diamètre va en s'élargissant
stamment.

Le gaz peut être recueilli dans des éprouvettes. Le moyen le
s simple consiste à effectuer la décomposition dans un vase un
large, un cristallisoir par exemple. On y maintient les frag-
nts de phosphure rapprochés les uns des autres, en les laissant
ber dans une petite capsule de porcelaine immergée dans le
ide. Il suffit de présenter les éprouvettes retournées et pleines
u sur cette capsule pour qu'elles se remplissent de gaz. On
conserve à l'abri de la lumière, qui décompose l'hydrogène
sphoré liquide et fait perdre ainsi au produit la propriété de
flammer spontanément. Le gaz contient toujours une assez
e proportion d'hydrogène libre.

1. L'acide chlorhydrique décomposant l'hydrogène phosphoré liquide,
btient un gaz *non spontanément inflammable* en attaquant le phos-
e de chaux par de l'eau additionnée de la moitié de son volume d'acide
hydrique du commerce (Dumas, P. Thénard). La réaction est alors
rapide que précédemment. On fait usage d'un flacon tubulé à large goulot.
n renferme de l'acide dilué, jusqu'aux trois quarts de sa hauteur. La
e porte un tube à dégagement aboutissant sur la cuve à eau. Au goulot
un tube de verre large, dont l'extrémité inférieure plonge dans le

liquide, et par lequel on fait tomber dans le flacon des fragments de phosphure de chaux. Une réaction complexe se produit : sa partie principale peut être représentée par la formule suivante :

$$PCa^3 + 3HCl = PH^3 + 3CaCl.$$

Après expulsion de l'air, on recueille le gaz à la manière ordinaire.

722. Le même appareil est employé pour produire avec de l'eau pure un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Il est indispensable, dans ce cas, d'expulser l'air du flacon avant d'y introduire le phosphure, un mélange détonant pouvant se former, puis s'enflammer spontanément. A cet effet, on relie, par un caoutchouc, le tube large avec un appareil à hydrogène, et on déplace l'air intérieur au moyen de ce gaz. On peut ensuite opérer sans danger. On laisse perdre les premières portions du gaz, qui sont mélangées d'hydrogène.

723. Par le phosphore et les hydrates alcalins. — A l'orifice d'un ballon de 100 centimètres cubes, on ajuste un bouchon portant un tube à dégagement trois fois recourbé. On introduit dans ce ballon 8 grammes de phosphore en morceaux et 60 centimètres cubes d'une solution concentrée de potasse caustique ou de soude caustique, puis, laissant le ballon ouvert, on chauffe doucement. Il se forme de l'hypophosphite alcalin et de l'hydrogène phosphoré (Gengembre) :

$$4P + 3KO,HO + 6HO = 3PH^2O^3,KO + PH^3;$$

mais au contact de l'alcali en excès, l'hypophosphite donne du phosphate et de l'hydrogène :

$$PH^2O^3,KO + 2KO,HO = PO^5,3KO + 4H.$$

Le produit est donc fortement souillé d'hydrogène.

L'air étant expulsé, on adapte le bouchon et on recueille le gaz.

On peut remplacer avec avantage la lessive de potasse ou de soude, par un lait de chaux épais (Raymond). L'hypophosphite de chaux étant plus stable que les hypophosphites alcalins, la seconde réaction se produit peu, et le gaz est plus pur.

Il est un peu plus compliqué, mais cependant préférable, de percer le bouchon du ballon de deux trous et d'y fixer, en même temps que le tube à dégagement, un second tube. Celui-ci permet de faire passer dans le ballon froid, au commencement de l'e

nt cette dernière dans un ballon muni d'un tube à gaz, le composé et l'hydrogène phosphoré mis en liberté se dégage à l'état de

G. Trichlorure de phosphore.

Équiv. : $PCl^3 = 137,5 = 4$ *vol.* $= P.$ *mol.*

yme : Protochlorure de phosphore.
lore, fumant à l'air, décomposable par l'eau, découvert par H. Davy.
: 1,6129.
llition : 76°.
apeur ramenée à 0° et à la pression 0m,760 : 68,75 par rapport à l'hydro-

ÉPARATION PAR LE CHLORE ET LE PHOSPHORE. — Dans une cornue ubulée, de 500 centimètres cubes, on place du phosphore et une ıtité de protochlorure de phosphore. On dispose cette cornue sur un gaz, en la protégeant de l'action directe de la flamme, soit par plu-les de toile métallique, soit par un petit bain de sable. Cette cornue urs partie d'un appareil disposé comme celui indiqué plus haut éparation du chlorure de soufre (§ 681, fig. 274). Toutefois le chlore st amené dans la cornue par un tube à trois branches, un peu large, e T; l'une des deux branches, qui sont sur le prolongement l'une de nètre par la tubulure de la cornue et plonge dans le protochlorure ore, mais sans arriver jusqu'au phosphore. Cette branche du tube nt que possible faite avec un tube légèrement conique, dont la large est dirigée vers l'intérieur de la cornue. On bouche l'orifice supé-n tube de caoutchouc, dans lequel on engage une baguette de verre chauffe doucement la cornue de manière à provoquer la fusion du et, par la branche du tube qui est perpendiculaire aux deux autres, iver le courant de chlore *bien desséché* (§ 644), l'eau décomposant

Le chlore agissant directement sur le phosphore, donne lieu à une des plus énergiques, accompagnée d'un dégagement de chaleur consi et de phénomènes d'incandescence qui déterminent souvent la ruptur cornue. Si l'on manque de protochlorure pour commencer la réaction, o duit dans la cornue du phosphore rouge, sur lequel on dirige le cou chlore sec; on se procure ainsi plus facilement les premières porti liquide qui rendent aisée la préparation proprement dite.

On règle la température de la cornue de manière à y maintenir le à peu près constant, en faisant distiller et passer dans le ballon une de protochlorure sensiblement égale à celle qui se forme. Cette dis a l'avantage d'empêcher le dépôt de croûtes cristallines de perchlo phosphore sur les parois du verre, croûtes dont l'accroissement de par suite de l'adjonction constante de nouvelles quantités de matièr détermine parfois la rupture de l'appareil. Il faut surtout éviter d du perchlorure de phosphore solide dans le haut de la cornue, et d en même temps le phosphore fondu non recouvert de protochlor fragment de perchlorure qui tombe et arrive au contact direct d phore en fusion, détermine une action des plus vives, et même une explosion lorsque son poids est un peu considérable.

Du perchlorure de phosphore se dépose aussi dans le tube d'ar chlore, et finit par obstruer celui-ci. On fait alors pénétrer dans le tige de verre qui la ferme, et on repousse dans l'intérieur de la c matière solide, cause de l'obstruction. Relevant ensuite la tige, l'o continue immédiatement.

On termine en rectifiant à 76° le produit distillé.

Le protochlorure de phosphore réagit sur l'eau (§ 705). Il doit ê servé dans des vases bien secs et bouchés en verre.

727. On peut encore dissoudre, dans un flacon de grandes dimens phosphore blanc dans du protochlorure de phosphore, et faire arri le liquide, au moyen d'un large tube, un courant de chlore sec; traverse un bouchon qui ferme incomplètement, ou qui, fermant exa est traversé en outre par un tube droit, long et étroit. On refroid leurs le flacon en le plongeant dans un vase plein d'eau. Quand l tion de quelques cristaux de perchlorure de phosphore rend manif tout le phosphore libre a disparu, on ajoute une nouvelle quantité d nier, puis on la combine au chlore comme la première, et ainsi Lorsque le poids de protochlorure obtenu est jugé suffisant, on intr produit dans un appareil distillatoire, et on le rectifie en recueillan le produit bouillant vers 76°.

H. — **Perchlorure de phosphore.**

Equiv. : $PCl^5 = 208{,}5 = 8$ *vol.* = *P. mol.*

728. *Synonyme :* Pentachlorure de phosphore.

posé solide, cristallisé, jaune clair, émettant des vapeurs irritantes et formant à umidité des fumées blanches ; découvert par H. Davy.

sible sous la pression ordinaire.

t d'ébullition : 145° ; se volatilise notablement vers 100°.

ité de vapeur rapportée à 0° et à la pression 0m,760, variable avec la température laquelle on la détermine : 72 à 190° et par rapport à l'hydrogène ; 52,7 à 300°.

9. Préparation par le protochlorure de phosphore. — L'extrême cité de la réaction du perchlorure de phosphore sur le phosphore fondu, aîne fréquemment des explosions lorsqu'on cherche à préparer directe- t le perchlorure de phosphore par l'action d'un excès de chlore sur du phore. Il est préférable, pour cette raison, de transformer d'abord le phore en protochlorure (§ 726 et § 727), puis de perchlorurer ce dernier. cet effet, on introduit du protochlorure de phosphore dans un ballon d'un ne huit ou dix fois plus considérable que celui du liquide employé ; on te au col un bouchon percé de deux trous, l'un traversé par un large amenant un courant de chlore soigneusement desséché (§ 644), l'autre n tube étroit et long. Le chlore est dirigé jusqu'à la surface du proto- ure de phosphore et, cette surface étant grande, l'absorption du gaz se rès rapidement. Pour empêcher la réaction d'élever la température de la e, on plonge le ballon dans un vase que traverse un courant constant froide. On maintient le ballon incliné, et on lui imprime fréquemment ouvement de rotation autour de son axe : les parois, étant mouillées protochlorure, se recouvrent d'une croûte de plus en plus épaisse de hlorure, qui se détache de temps en temps. On continue ainsi jusqu'à ne toute la matière soit solidifiée, puis, qu'après avoir été maintenue en ct avec un excès de chlore, elle cesse d'absorber ce gaz. Il est bon de lus refroidir vers la fin de l'opération : la température, en s'élevant, pro- e la volatilisation du protochlorure imbibé dans la matière solide, et ise sa transformation. On termine en laissant pendant quelque temps, oduit détaché du verre et agité, en contact avec un excès de chlore, le n étant plongé dans de l'eau chauffée vers 80° ; on achève ainsi la des- ion des dernières traces de protochlorure.

conserve le perchlorure de phosphore à l'abri de l'humidité, dans des ns exactement bouchés en verre. Sa réaction sur l'eau a été indiquée haut (§ 717).

0. La solubilité du phosphore dans le protochlorure de phosphore peut utilisée pour transformer sans danger, dans une même opération, le phore en perchlorure. On suit dans ce but une marche analogue à celle mmandée plus haut pour la préparation du protochlorure de phosphore 7). On dissout du phosphore blanc dans du protochlorure et, dans l'ap- il indiqué, on traite la solution par le chlore sec, en faisant plonger dans uide le large tube d'arrivée du gaz. Quand après addition de nouvelles tités de phosphore, le poids de protochlorure obtenu est jugé suffisant, reste plus qu'à transformer ce composé en perchlorure, par la méthode ient d'être indiquée.

1. — Oxychlorure de phosphore.

Équiv. : $PCl^3O^2 = 153,6 = 4$ *vol.* $= PCl^3O =$ *P. mol.*

731. *Synonyme :* Chlorure de phosphoryle.
Liquide incolore, fumant à l'air, à odeur suffocante, découvert par Würtz en 1847.
Densité à 10° : 1,693.
Cristallisable par le refroidissement en lamelles fusibles à — 1°,5.
Point d'ébullition : 110°.
Densité de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 78 par rapport à l'hydrogène.

732. Préparation par le perchlorure de phosphore. — L'eau décompose le perchlorure de phosphore en donnant de l'oxychlorure de phosphore et de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 2\,HO = PCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

L'action est assez difficile à régulariser quand on fait agir directement l'eau sur le perchlorure, l'oxychlorure lui-même étant décomposable par un excès de ce liquide, avec formation d'acides phosphorique et chlorhydrique :

$$PCl^3O^2 + 6\,HO = PO^5,3\,HO + 3\,HCl.$$

On préfère généralement traiter le perchlorure de phosphore par un corps tel que l'acide borique cristallisé, lequel n'intervient dans la réaction que par l'eau de cristallisation qu'il contient.

L'appareil dont on fait usage (§ 225, fig. 141), se compose d'une cornue tubulée de 150 centimètres cubes, fixée par son col à un réfrigérant de Liebig (§ 134) ; ce col est étiré et s'engage profondément dans le tube du réfrigérant auquel il est joint par un caoutchouc. On introduit rapidement dans la cornue, par sa tubulure, un mélange de 150 grammes de perchlorure de phosphore et de 12 grammes d'acide borique cristallisé. Après avoir bouché la cornue, on introduit le tube du réfrigérant dans un flacon, afin d'éviter l'action de l'humidité de l'air sur le produit qui distillera, on chauffe doucement. La réaction peut être représentée par la formule suivante :

$$3\,PCl^5 + 2\,BoO^3,6\,HO = 2\,BoO^3 + 3\,PCl^3O^2 + 6\,HCl.$$

Lorsqu'il ne distille plus rien, on rectifie le produit en recueillant ce qui passe à 110°.

Il est nécessaire de disposer l'appareil dans un endroit bien ventilé, à cause des vapeurs chlorhydriques qui se dégagent. Celles-ci peuvent d'ailleurs être absorbées, en fermant le flacon et en dirigeant par un tube dans un flacon laveur contenant de l'eau, les gaz qui tendent à s'échapper.

10.

ARSENIC

Equiv. : As = 75 = 1 *vol.* = *P. atom.*

Élément solide, cristallisable en rhomboèdres aigus, noir bleuâtre, fragile, à
t métallique, connu des Arabes au quatrième siècle.

té : 5,75. *Sublimable* vers 180° sans fusion préalable. *Fusible* vers le rouge
ibre, en un liquide transparent, quand on le chauffe en vase clos.

té de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 10,2 par rapport à l'air; 147,3
rapport à l'hydrogène. Elle correspond à 1 volume de vapeur pour 1 équivalent
1 atome d'arsenic.

ur spécifique : 0,081.

i. Préparation par l'acide arsénieux. — Dans un tube de verre peu
le, fermé par un bout, de 1 centimètre de diamètre et de 40 centimètres
ngueur, on introduit un mélange intime de 1 gramme d'anhydride arsé-
ı et de 2 grammes de charbon de bois, sec et pulvérisé. Le mélange
pant le fond du tube, on place au delà, sur une longueur de 2 centi-
es, du charbon en menus fragments, et on dispose le tube sur une grille à
On chauffe au rouge, d'abord la portion du tube contenant le charbon,
ite le mélange d'anhydride arsénieux et de charbon. Les deux corps
issent en donnant de l'oxyde de carbone qui se dégage, et de l'arsenic
ıe condense en cristaux dans la partie froide du tube :

$$AsO^3 + 3C = 3CO + As.$$

est indispensable de mettre l'orifice du tube dans une cheminée à tirage
ique, l'opérateur devant éviter soigneusement l'action des gaz chargés
enic.

s dangers inhérents à la manipulation des composés arsenicaux, font
rer le mode opératoire suivant. On étire en pointe, à la lampe d'émailleur,
be de verre peu fusible, du diamètre des tubes à gaz, et on scelle la partie
: de manière à obtenir une fermeture conique. Au sommet du cône, on
luit un fragment d'acide arsénieux de la grosseur d'un grain de millet,
on lui superpose des fragments de charbon de même grosseur, occupant
la partie conique du tube. On chauffe alors le charbon, dans une flamme
z, en commençant par la portion la plus éloignée de l'acide arsénieux,
rapprochant la flamme de celui-ci quand le charbon est porté au rouge.
le arsénieux se volatilise, se réduit et va former dans le tube, au delà
flamme, un anneau noir, brillant, à éclat métallique.
l'on recule le tube et qu'on amène l'anneau dans la flamme, cet anneau
:place, l'arsenic se volatilisant et allant se condenser plus loin, sur la
froide.

1. — Oxychlorure de phosphore.

Équiv. : $PCl^3O^2 = 153,6 = 4$ *vol.* $= PCl^3O =$ *P. mol.*

731. *Synonyme :* Chlorure de phosphoryle.
Liquide incolore, fumant à l'air, à odeur suffocante, découvert par Würtz en
Densité à 10° : 1,693.
Cristallisable par le refroidissement en lamelles fusibles à — 1°,5.
Point d'ébullition : 110°.
Densité de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 78 par rapport à l'hydro

732. Préparation par le perchlorure de phosphore. — L'eau dé
le perchlorure de phosphore en donnant de l'oxychlorure de phos
de l'acide chlorhydrique :

$$PCl^5 + 2\,HO = PCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

L'action est assez difficile à régulariser quand on fait agir dir
l'eau sur le perchlorure, l'oxychlorure lui-même étant décomposabl
excès de ce liquide, avec formation d'acides phosphorique et chlorh

$$PCl^3O^2 + 6\,HO = PO^5,3\,HO + 3\,HCl.$$

On préfère généralement traiter le perchlorure de phosphore par
tel que l'acide borique cristallisé, lequel n'intervient dans la réa
par l'eau de cristallisation qu'il contient.

L'appareil dont on fait usage (§ 225, fig. 141), se compose d'un
tubulée de 150 centimètres cubes, fixée par son col à un réfrigérant
(§ 134) ; ce col est étiré et s'engage profondément dans le tube du ré
auquel il est joint par un caoutchouc. On introduit rapidement dans l
par sa tubulure, un mélange de 150 grammes de perchlorure de p
et de 12 grammes d'acide borique cristallisé. Après avoir bouché la
introduit le tube du réfrigérant dans un flacon, afin d'éviter l'actio
midité de l'air sur le produit qui distillera, on chauffe doucement.
tion peut être représentée par la formule suivante :

$$3\,PCl^5 + 2\,BoO^3,6\,HO = 2\,BoO^3 + 3\,PCl^2O^2 + 6\,HCl.$$

Lorsqu'il ne distille plus rien, on rectifie le produit en récu
passe à 110°.

Il est nécessaire de disposer l'appareil dans
cause des vapeurs chlorhydriques qui se d
être absorbées, en fermant le flacon
laveur contenant de l'eau

10.

ARSENIC

Equiv. : As = 75 = 1 *vol.* = *P. atom.*

É. *Elément solide*, cristallisable en rhomboèdres aigus, noir bleuâtre, fragile, à éclat métallique, connu des Arabes au quatrième siècle.

Densité : 5,75. *Sublimable* vers 180° sans fusion préalable. *Fusible* vers le rouge sombre, en un liquide transparent, quand on le chauffe en vase clos.

Densité de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 10,2 par rapport à l'air; 147,3 par rapport à l'hydrogène. Elle correspond à 1 volume de vapeur pour 1 équivalent ou 1 atome d'arsenic.

Chaleur spécifique : 0,081.

734. Préparation par l'acide arsénieux. — Dans un tube de verre peu fusible, fermé par un bout, de 1 centimètre de diamètre et de 40 centimètres de longueur, on introduit un mélange intime de 1 gramme d'anhydride arsénieux et de 2 grammes de charbon de bois, sec et pulvérisé. Le mélange occupant le fond du tube, on place au delà, sur une longueur de 2 centimètres, du charbon en menus fragments, et on dispose le tube sur une grille à gaz. On chauffe au rouge, d'abord la portion du tube contenant le charbon, puis le mélange d'anhydride arsénieux et de charbon. Les deux corps réagissent en donnant de l'oxyde de carbone qui se dégage, et de l'arsenic qui se condense en cristaux dans la partie froide du tube :

$$AsO^3 + 3C = 3CO + As.$$

Il est indispensable de mettre l'orifice du tube dans une cheminée à tirage énergique, l'opérateur devant éviter soigneusement l'action des gaz chargés d'arsenic.

Les dangers inhérents à la manipulation des composés arsenicaux, font préférer le mode opératoire suivant. On étire en pointe, à la lampe d'émailleur, un tube de verre peu fusible, du diamètre des tubes à gaz, et on scelle la partie étirée de manière à obtenir une fermeture conique. Au sommet du cône, on introduit un fragment d'acide arsénieux de la grosseur d'un grain de millet, puis on lui superpose des fragments de charbon de même grosseur, occupant toute la partie conique du tube. On chauffe alors le charbon, dans une flamme de gaz, en commençant par la portion la plus éloignée de l'acide arsénieux, en se rapprochant la flamme de celui-ci quand le charbon est porté au rouge. L'acide arsénieux se volatilise, se réduit et va former dans le tube, au delà de la flamme, un anneau noir, brillant, à éclat métallique.

Si l'on recule le tube et qu'on amène l'anneau dans la flamme, cet anneau se déplace, l'arsenic se volatilisant et allant se condenser plus loin, sur la paroi froide.

aleur spécifique variable avec la température : 0,0955 à 10°,6 ; 0,2218 à 140° ; 1589 à 985°. *Mauvais conducteur* de la chaleur et de l'électricité.

PHITE. — *Synonymes :* plombagine, mine de plomb. *Densité :* 2,25 à 2,26. *Dureté :* à 2 ; tache le papier. *Chaleur spécifique* variable avec la température : 0,1604 à 0°,8 ; 0,2542 à 138°,5 ; 0,4670 à 978°. *Bon conducteur* de la chaleur et de l'électricité.

ONE AMORPHE. — *Variétés diverses :* Charbon de bois, coke, charbon animal, noir fumée, charbon des cornues à gaz, etc.

38. CHARBON DE BOIS. — Les expériences suivantes montrent la porosité du bon de bois.

ans un foyer garni de charbon de bois en combustion, on prend avec une e de fer un morceau de charbon bien rouge, et on le plonge immédiatet dans la cuve à mercure où on le laisse refroidir. Le charbon est alors nu dense par suite de la pénétration du métal dans ses canaux les plus minéux, mais il n'a condensé à sa surface aucun gaz, ainsi que cela arrive qu'on le laisse refroidir à l'air. Si on l'introduit ensuite dans une éprouvette e d'un gaz quelconque et conservée sur le mercure, il absorbe immément ce gaz. Quand on charge ainsi un morceau de charbon de gaz chlorique, on lui communique la propriété de fumer à l'air ; si de plus on rapche ce charbon d'un autre semblable et chargé de même de gaz ammoniac, osphère qui entoure les deux charbons se remplit d'épaisses vapeurs ches de chlorhydrate d'ammoniaque, dont la production se continue fort temps, les gaz condensés par la matière poreuse ne se dégageant que ement sous l'influence de l'air qui les déplace.

e charbon de bois permet de répéter, mais avec beaucoup moins de netteté, xpériences indiquées plus loin (§ 740) pour montrer le pouvoir absorbant écolorant du charbon animal.

39. CHARBON ANIMAL. — Le charbon animal ou *noir animal*, fabrique par la distillation des os en vases clos.

n peut reproduire en petit les circonstances de sa fabrion. Dans une cornue de grès de 250 centimètres cubes, on oduit des os dégraissés et concassés, puis on adapte au col, aide d'un bouchon, un tube de 50 centimètres environ de gueur et de gros diamètre ; l'extrémité du tube restée libre, gage dans le bouchon fermant le col d'un ballon tubulé : bouchon traversé par un tube droit est adapté à la tubulure ce dernier. Le ballon étant plongé dans une terrine pleine au et la cornue disposée dans un fourneau à réverbère, on te celui-ci au rouge. Les os sont formés essentiellement un mélange de carbonate et de phosphate de chaux, agglo- é par une matière organique organisée, l'osséine. Sous l'innce de la chaleur l'osséine, qui est azotée, se décompose en

donnant des produits volatils, alcalins, combustibles, qui se condensent en partie dans le tube et le ballon (huile animale de Dippel), et en laissant un résidu de charbon. En même temps, le carbonate de chaux est transformé en chaux vive. Le phosphate de chaux et la chaux empêchant l'agglomération du carbone formé, celui-ci reste dans un grand état de division. Les produits de décomposition non condensables, s'échappent par le tube droit du récipient; ils possèdent une odeur fétide et peuvent, lorsque l'air a été complètement expulsé de l'appareil, être enflammés à l'orifice du tube. Il est nécessaire de ne pas les laisser se répandre dans l'atmosphère du laboratoire. Quand tout dégagement gazeux a cessé, on laisse refroidir la cornue sans l'ouvrir. On constate ensuite que les os ont conservé leur forme primitive, mais ont pris la couleur noire du charbon. Ainsi transformés, ils constituent le noir animal.

Si l'air pénétrait dans la cornue pendant l'opération ou avant le refroidissement, ou encore si l'on opérait dans un vase largement ouvert, le charbon brûlerait et on aurait un résidu blanc, formé par les matières minérales fixes (cendres d'os).

La présence du phosphate de chaux dans le noir animal, peut être constatée en traitant cette substance par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, qui dissout le phosphate de chaux; après filtration, on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur, il se forme un précipité gélatineux de phosphate de chaux tribasique hydraté.

740. Pouvoir absorbant. — Dans un flacon de 500 centimètres cubes, renfermant la moitié de son volume d'eau saturée d'hydrogène sulfuré, on introduit 20 grammes de noir animal pulvérisé, on bouche et on agite vivement. Après quelques moments, la liqueur a perdu l'odeur caractéristique de l'hydrogène sulfuré, ce dernier ayant été fixé par la matière poreuse.

A 250 centimètres cubes d'eau placée dans une capsule de porcelaine, on ajoute fort peu d'azotate de plomb, une quantité suffisante cependant pour que la liqueur précipite nettement en noir par l'hydrogène sulfuré. On chauffe le mélange et on y projette 15 grammes de noir animal en poudre, puis on porte à l'ébullition, que l'on maintient pendant quelques minutes. On filtre. La liqueur claire ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré, tout le plomb ayant été fixé par le noir animal.

741. Pouvoir décolorant. — On porte à l'ébullition, dans une capsule en porcelaine, de l'eau nettement colorée par la teinture de tournesol, la teinture de cochenille, l'indigo, le vin rouge, etc., en ajoutant à la liqueur du noir animal finement pulvérisé. Après quelques instants, on verse le mélange sur un filtre. Le liquide passe incolore.

La matière colorante n'est pas détruite, mais seulement fixée sur le charbon, par un phénomène analogue à ceux que la teinture des tissus met à profit. Si, en effet, on prend le filtre chargé de noir, provenant de l'expérience précédente faite avec le tournesol, et si, après l'avoir délayé dans l'eau chargée de carbonate de soude, on fait bouillir le mélange et on filtre, la liqueur alcaline s'écoule colorée en bleu.

742. Charbon animal lavé. — La grande proportion de phosphate de chaux et de chaux contenus dans le noir animal, rend celui-ci impropre à la décoloration des liqueurs acides, les dernières dissolvant les matières minérales précitées. Il peut au contraire servir pour cet usage quand on le débarrasse préalablement des matières salines qu'il renferme. Dans ce but on le traite par l'acide chlorhydrique dilué.

On délaye 250 grammes de noir animal dans un litre d'eau, on ajoute peu à peu au mélange agité, de l'acide chlorhydrique en excès, puis on chauffe. Après 1/4 d'heure d'ébullition, on laisse déposer et on lave à l'eau distillée chaude, par décantation et filtration (§ 374), jusqu'à ce que la liqueur soit neutre au tournesol. Le produit incinéré sur une lame de platine, ne doit plus laisser qu'un faible résidu siliceux, insoluble dans l'acide chlorhydrique ; dans le cas contraire, on répète encore une fois le traitement à l'acide chlorhydrique dilué et chaud.

Le noir lavé et égoutté, est desséché à l'air libre ou à l'étuve, puis introduit dans un creuset que l'on ferme aussi exactement que possible, ou mieux dans une cornue de grès au col de laquelle on ne laisse subsister qu'une petite ouverture, et finalement chauffé au rouge. Après refroidissement à l'abri de l'air, le produit est conservé dans des vases bien clos. Le charbon animal lavé à l'acide et calciné, jouit d'un pouvoir décolorant beaucoup moins marqué que le charbon animal ordinaire. Le charbon lavé, mais non calciné, est moins actif encore.

A. — Oxyde de carbone.

Equiv. : CO = 14 = 2 *vol.* *P. mol.* : C^2O^2 = 28 = GO = 4 *vol.*

743. *Gaz* incolore, inodore, *très toxique*, découvert en 1776 par Lassonne.
Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 0,9678 par rapport à l'air; 14 par rapport à l'hydrogène.
Solubilité sous la pression 0m,760 : 32cc,87 par litre d'eau à 0°; 23cc,12 à 20°.

I. — PRÉPARATION

744. L'oxyde de carbone est doué de propriétés toxiques très énergiques : l'air qui en renferme une très faible proportion est

Fig. 279. — Préparation de l'oxyde de carbone.

dangereux à respirer. On ne saurait dès lors trop recommander de ne pas laisser ce gaz s'échapper dans l'atmosphère du laboratoire et de prendre toutes les précautions nécessaires pour se soustraire à son action. Il est également indispensable d'observer que l'oxyde de carbone est combustible et forme avec l'oxygène ou avec l'air des mélanges explosibles : on ne devra donc jamais enflammer un courant de gaz s'échappant d'un appareil à oxyde de carbone incomplètement purgé d'air, non plus que faire usage des premières portions d'oxyde de carbone dégagées.

745. Par l'acide oxalique et l'acide sulfurique. — On se sert d'un appareil composé d'un ballon B (fig. 279) de 350 centimètres cubes, au bouchon duquel sont adaptés un tube droit à entonnoir *e*, plongeant jusqu'au fond du ballon, et un tube à déga-

gement *c*, recourbé une fois. Ce dernier est relié par un caoutchouc à un flacon laveur L, muni d'un tube de sûreté et d'un tube à dégagement *mnp*, conduisant le gaz lavé sur la cuve à eau. On place dans le ballon 30 grammes (1 partie) d'acide oxalique cristallisé $C^4H^2O^8 + 2\,H^2O^2$, et on introduit dans le flacon laveur de la lessive de soude, diluée de trois fois son volume d'eau. On dispose le ballon sur un appareil de chauffage ; puis, par le tube à entonnoir, on y verse 180 grammes (6 parties), soit environ 100 centimètres cubes, d'acide sulfurique concentré. Après avoir agité le ballon pour mélanger son contenu, on chauffe. En présence de l'acide sulfurique, l'acide oxalique en se décomposant donne de l'eau, du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone :

$$C^4H^2O^8 = 2\,HO + 2\,CO^2 + 2\,CO.$$

L'eau provenant de la décomposition est, avec l'eau de cristallisation, retenue par l'acide. Le gaz carbonique est absorbé par la lessive alcaline dans le flacon laveur, et l'oxyde de carbone se rend seul sur la cuve à eau. On le recueille à la manière ordinaire.

746. Par le ferrocyanure de potassium et l'acide sulfurique. — On se sert d'un appareil identique à celui de la préparation précédente. Dans le ballon de 500 centimètres cubes, on introduit 20 grammes (1 partie) de ferrocyanure de potassium pulvérisé et 180 grammes (9 parties) ou 100 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Le flacon laveur ayant été garni de lessive de soude caustique, diluée de trois fois son volume d'eau, on chauffe doucement le ballon. Le ferrocyanure se détruit en dégageant de l'oxyde de carbone. La réaction est assez complexe, mais elle se résume en disant qu'il se forme d'abord de l'acide cyanhydrique par l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure, puis que cet acide cyanhydrique est transformé en oxyde de carbone et ammoniaque :

$$C^2AzH + 2\,HO = 2\,CO + AzH^3.$$

Une portion de l'acide cyanhydrique se dégage sans subir la seconde réaction ; elle se trouve arrêtée par la soude du flacon laveur. Le même réactif absorbe l'anhydride sulfureux qui prend naissance si l'on chauffe trop fortement le mélange, l'acide sulfu-

rique se trouvant alors réduit par la matière organique ainsi que par le sulfate de protoxyde de fer formé dans la première phase de la réaction.

Pour diminuer la production du gaz sulfureux, il faut éviter de chauffer plus qu'il n'est nécessaire pour provoquer la liquéfaction du mélange de ferrocyanure et d'acide sulfurique.

Le ballon a été pris volumineux parce que le mélange en réaction mousse fréquemment.

747. On peut purifier l'oxyde de carbone obtenu par les procédés précédents en se servant de la combinaison que forme ce gaz avec le sous-chlorure de cuivre ou protochlorure de cuivre, Cu^2Cl (M. F. Le Blanc).

On prépare une solution concentrée de sous-chlorure de cuivre (voy. ce mot) dans l'acide chlorhydrique, on place cette solution dans un ballon portant un bouchon que traversent un tube de sûreté vertical, plongeant jusqu'au fond, et un tube à dégagement recourbé une fois. Par un tube de caoutchouc fixé au tube de sûreté, on dirige dans la solution un courant d'oxyde de carbone impur. L'oxyde de carbone se combine au sous-chlorure de cuivre pour former le composé $3CO, 2Cu^2Cl + 7HO$, qui reste dissous, tandis que les autres gaz s'échappent du ballon. On enlève ensuite le caoutchouc adapté au tube de sûreté et on relie le tube à dégagement à un flacon laveur contenant de la soude diluée, puis on chauffe le ballon. La combinaison d'oxyde de carbone et de protochlorure, stable à froid, est détruite par la chaleur; elle laisse dégager l'oxyde de carbone qu'elle renferme. Le lavage à la soude arrête les vapeurs chlorhydriques entraînées.

Pour observer à l'état cristallisé la combinaison d'oxyde de carbone et de sous-chlorure de cuivre, on sature d'oxyde de carbone une solution concentrée de sous-chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique, puis on la partage en deux parties égales. On chauffe l'une de ces parties dans un ballon et on dirige dans l'autre le gaz qu'elle dégage : des lamelles cristallines nacrées ne tardent pas à se déposer dans le liquide froid (M. Berthelot).

748. Par l'anhydride carbonique et le charbon. — Dans un tube en grès AB (fig. 280), on introduit du charbon de bois concassé en fragments du volume de petites noisettes. On en remplit le tube; si l'on a pris soin d'écarter la poussière, celui-ci continue à livrer un passage facile aux gaz qui le traversent. En A, on fixe, au moyen d'un bouchon, un tube droit de 10 centimètres de longueur, que l'on relie par un caoutchouc au tube à dégagement T d'un appareil producteur de gaz acide carbonique. Ce dernier se compose d'un flacon tubulé F, portant un tube à entonnoir S et le tube recourbé T; il contient de l'eau et du marbre concassé qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournira du gaz carbonique

53). A l'extrémité B du tube en grès, est fixé un tube à déga-
ent C, dont l'extrémité libre plonge dans une cuve à eau.
n porte au rouge le tube AB, soit avec un fourneau à charbon,
au moyen d'une grille à gaz, puis, par le tube S, on introduit
l'acide chlorhydrique dans le flacon ; le gaz carbonique se
age et vient en contact avec le charbon porté au rouge, qui le
nge en oxyde de carbone :

$$CO^2 + C = 2\,CO.$$

Le courant d'anhydride carbonique ne doit pas être conduit trop
idement, afin qu'aucune portion de ce gaz n'échappe à la réac-

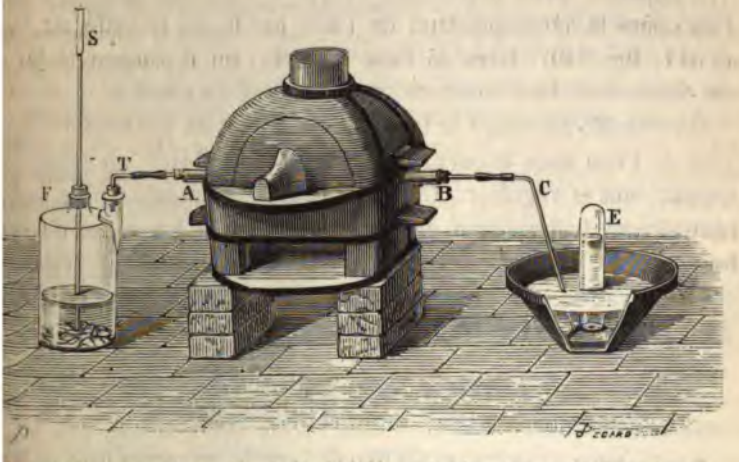


Fig. 280. — Transformation de l'anhydride carbonique en oxyde de carbone.

n. On opère dans de bonnes conditions lorsque l'on peut
mpter les bulles d'oxyde de carbone qui se dégagent successi-
nent sur la cuve à eau.

Si l'on veut avoir de l'oxyde de carbone tout à fait pur de gaz
bonique, on interpose entre B et C, un flacon laveur contenant
l'eau additionnée de lessive de soude. Cette dernière arrête
nhydride carbonique qui a échappé à la réaction.

Dans les conditions précédentes, l'oxyde de carbone reste tou-
rs chargé d'une petite quantité d'hydrogène, lquel résulte
l'action exercée sur le charbon par la vapeur d'eau qu'amène le
carbonique non desséché (§ 749). Cet inconvénient disparaît
and on interpose en AT, entre le vase producteur d'anhydride

carbonique et le tube en grès, un tube contenant des fragments de chlorure de calcium desséché.

En dirigeant sur du charbon chauffé au rouge le mélange gazeux et desséché, provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique (§ 745), on obtient uniquement de l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique étant décomposé par le charbon.

749. Par la vapeur d'eau et le charbon. — Cette formation de l'oxyde de carbone n'est pas une préparation régulière, le gaz que l'on obtient étant très fortement mélangé d'hydrogène.

L'appareil dans lequel on l'exécute est identique à celui où l'on opère la décomposition de l'eau par le fer chauffé au rouge (§ 511, fig. 240). Dans le tube en grès, on remplace le fer par du charbon de bois concassé, non mélangé de poudre.

On chauffe au rouge le tube en grès, puis on provoque l'ébullition de l'eau dans la cornue, de façon à produire un courant de vapeur lent et régulier. Cette condition est rendue plus facile à réaliser par la présence dans le liquide d'un fragment de charbon de bois. La vapeur d'eau traverse le tube et s'y trouve en contact avec le charbon; elle forme avec ce dernier de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène mélangés à volumes égaux.

$$\underset{4\text{ vol.}}{2HO} + 2C = \underset{4\text{ vol.}}{2CO} + \underset{4\text{ vol.}}{2H}.$$

Cette réaction est, suivant l'élévation de la température, plus ou moins accompagnée d'une seconde qui engendre du gaz carbonique :

$$2HO + C = CO^2 + 2H.$$

Le mélange gazeux que l'on recueille sur l'eau, est combustible avec une flamme pâle. Il est connu sous le nom de *gaz de l'eau*.

II. — PROPRIÉTÉS

750. Action de l'oxygène. — L'oxyde de carbone est combustible. Il produit, en s'unissant à l'oxygène, de l'anhydride carbonique :

$$\underset{2\text{ vol.}}{CO} + \underset{1\text{ vol.}}{O} = \underset{1\text{ vol.}}{CO^2}.$$

introduit dans une éprouvette 2/3 de son volume d'oxyde
rbone, puis on achève de remplir avec de l'oxygène. Si
pproche ensuite une flamme de l'orifice, la combustion
re avec explosion. Pour mettre en évidence le gaz carbo-
formé, on verse quelques centimètres cubes d'eau de
dans l'éprouvette où s'est opérée la combustion, et on
; du carbonate de chaux prend naissance et trouble abon-
nent la liqueur.

ir produit un phénomène semblable. La quantité d'oxygène,
volume, nécessaire pour brûler 2 volumes d'oxyde de car-
, est remplacée par la quantité d'air qui la contient, soit 5 vo-
s. On introduit dans l'éprouvette 2 volumes d'oxyde de car-
et 5 volumes d'air, c'est-à-dire qu'on garnit les 2/7es de sa
ité d'oxyde de carbone et qu'on achève de remplir avec de
Après l'explosion, le gaz qu'elle renferme trouble l'eau de
.

dans l'air, on approche d'une flamme l'orifice d'une éprou-
pleine d'oxyde de carbone, le gaz brûle avec une flamme
pâle. Le produit de la réaction trouble l'eau de chaux,
ne dans les expériences précédentes.

peut encore allumer dans l'air l'oxyde de carbone qui
appe d'un tube à dégagement effilé, par lequel on a terminé
ppareil produisant ce gaz (§ 745). Il brûle avec une flamme
, et si l'on introduit cette flamme dans un ballon de verre
ant quelques instants, on constate ensuite que l'atmo-
re du ballon trouble l'eau de chaux. Le passage du gaz,
à bulle, à travers le flacon laveur, occasionne dans le déga-
nt gazeux des intermittences qui provoquent souvent l'ex-
on de la flamme. On écarte cette cause d'extinction en rem-
nt le flacon laveur par un long tube en U, rempli de chaux
qui absorbe les gaz auxquels l'oxyde de carbone se trouve
ngé. Le même accident se produit encore lorsque le tube
est fortement étranglé, ce qui détermine un écoulement
rapide du gaz dans l'atmosphère.

1. Propriétés réductrices. — L'oxyde de carbone réduit
part des oxydes des métaux proprement dits.

l'on introduit de l'oxyde de cuivre, noir et pulvérulent, dans
ampoule de verre peu fusible, que l'on chauffe au rouge

sombre au moyen d'un brûleur à gaz, et dans laquelle on fait passer un courant d'oxyde de carbone desséché, la réduction de l'oxyde de cuivre s'opère moins rapidement, il est vrai, qu'avec l'hydrogène (§ 521), mais avec netteté cependant; elle est complète au bout de quelques minutes. On constate que le gaz qui s'échappe de l'ampoule pendant la réduction, trouble l'eau de chaux, l'oxyde de carbone se trouvant changé en anhydride carbonique :

$$CuO + CO = Cu + CO^2.$$

Le cuivre réduit étant très divisé, s'oxyde à l'air si on l'expose encore chaud à l'action de ce dernier; on le laisse refroidir dans le courant d'oxyde de carbone.

B. — Anhydride carbonique.

Équiv. : $CO^2 = 22 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $C^2O^4 = 44 = CO^2 = 4$ vol.

752. *Synonymes :* Acide carbonique, gaz carbonique.

Gaz incolore, à odeur piquante, à saveur aigrelette, distingué pour la première fois par Van Hellemont en 1648.

Densité à 0° et sous la pression 0m,760 : 1,529 par rapport à l'air; 22 par rapport à l'hydrogène.

Poids du litre : 1gr,9774.

Coefficient de dilatation entre 0° et 100° : 0,00371. Ne suit que très approximativement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Chaleur spécifique en poids : 0,20246.

Liquéfié par la pression au-dessous de 31° (point critique) : le *liquide* est incolore, très dilatable, de densité 0,93, solidifiable par volatilisation partielle à l'air.

Solide, neigeux, fusible à — 65°.

Solubilité dans l'eau sous la pression 0m,760 : 1vol,7977 pour 1 volume d'eau à 0°; 1vol,0020 à 15°. Solubilité sensiblement proportionnelle à la pression, à la température ordinaire.

I. — PRÉPARATION

753. Par le carbonate de chaux et l'acide chlorhydrique. — L'appareil dont on fait usage est identique à celui employé pour la préparation ordinaire de l'hydrogène (§ 507, fig. 239) : un flacon d'un litre, tubulé à la partie supérieure, portant à son goulot, par un bouchon percé, un tube de sûreté droit à entonnoir qui pénètre jusqu'au fond, et à sa tubulure un à dégagement, trois fois recourbé, conduisant sur la cuve le gaz qui s'échappera du flacon. Dans ce dernier, on in

grammes de marbre blanc concassé et de l'eau en quantité isante pour occuper le tiers du volume du vase. Les choses t ainsi disposées, par le tube de sûreté à entonnoir on verse s l'appareil quelques grammes d'acide chlorhydrique du com- ce. Le carbonate de chaux est détruit avec dégagement de gaz onique et formation de chlorure de calcium et d'eau :

$$CO^2,CaO + HCl = CO^2 + CaCl + HO.$$

e gaz se rend sur la cuve à eau, où on le recueille à la manière naire, la facilité de sa préparation faisant négliger sa solu- é. Il cède à l'eau de la cuve les vapeurs d'acide chlorhydrique l entraînait. On peut encore, à cause de sa grande densité, iriger par un tube vertical au fond des vases qu'il s'agit remplir, l'orifice de ces derniers étant tourné vers le haut; rement dit, on peut le recueillir par déplacement (§ 413).

On ajoute de temps en temps de l'acide chlorhydrique par l'en- noir, afin de maintenir au dégagement gazeux son intensité.

Le marbre est, parmi les nombreuses variétés de carbonate de ux fournies abondamment par la nature, celle qui se prête le eux à cette prépartion. Il est compact et n'emprisonne pas de z susceptibles de souiller l'anhydride carbonique; il est régu- rement attaqué par l'acide. Les variétés plus poreuses de bonate de chaux ne présentent pas ces derniers avantages. utefois, à défaut de marbre, la craie dure convient encore pour le expérience, si l'on observe qu'étant plus rapidement atta- ble, elle doit être traitée par un liquide chargé d'une plus le proportion d'acide.

La décomposition du carbonate de chaux par l'acide chlorhy- que peut d'ailleurs être réalisée dans les appareils les plus iés. On l'effectue d'ordinaire en se servant de dispositifs sem- bles à ceux indiqués pour la préparation de l'hydrogène. Les areils intermittents de H. Sainte-Claire Deville, de Kipp, etc. 98 à § 401), sont les plus répandus.

Pour purifier le gaz carbonique, on le fait passer dans un flacon ur contenant une dissolution de bicarbonate de potasse qui te l'acide chlorhydrique et les sels entraînés, puis on le des- e en le dirigeant dans une colonne ou dans un tube conte- t de la ponce sulfurique (§ 426). On le recueille ensuite sur uve à mercure.

Le chlorure de calcium resté dans la liqueur s'isole pa poration de celle-ci (voy. *Chlorure de calcium*).

L'acide sulfurique dilué ne peut, dans les laboratoires, placer l'acide chlorhydrique pour la préparation de l'acide c nique, le sulfate de chaux étant insoluble et constituan surface du carbonate de chaux un revêtement qui empêc contact des deux réactifs. L'emploi de l'acide sulfurique s au contraire dans l'industrie; il exige l'usage de carbona chaux pulvérulent et peu compact, ainsi qu'un brassage éner de la masse.

754. Par calcination du carbonate de chaux. — rience de Van Hellemont (voy. *Chaux*).

755. Par combustion du charbon dans l'oxygène. — rience de Lavoisier (voy. § 501).

Les matières organiques contenant du charbon fournissen de l'acide carbonique en brûlant. Si, par exemple, on plon bougie suspendue à un fil métallique (§ 503) dans un flacon d'air ou d'oxygène, le gaz du flacon, après que la combustio prolongée pendant quelques instants, trouble l'eau de cha formation de carbonate de chaux.

756. Par le charbon et l'oxyde de plomb. — On int dans une cornue en grès de 125 grammes, un mélange ex 60 grammes de litharge en poudre avec 6 grammes de ch de bois finement pulvérisé. Au col de la cornue on adap moyen d'un bouchon percé d'un trou, un tube à dégag recourbé deux fois et aboutissant à une cuve à eau (voy. fig § 491). On chauffe lentement au rouge; le charbon réag l'oxyde de plomb en donnant du plomb métallique et de l' dride carbonique qui se dégage :

$$2PbO + C = 2Pb + CO^2.$$

Il faut éviter de chauffer trop rapidement et trop forte ainsi que d'employer un grand excès de litharge, ce composé nant avec les silicates du grès, un verre fusible dont la pr tion entraîne la perforation de la cornue. D'autre part, en

e d'un excès de charbon, le gaz carbonique se transforme iellement en oxyde de carbone (§ 748).

57. Par la respiration. — Dans l'acte de la respiration, diffusion à travers les membranes pulmonaires, l'air aspiré e au sang une partie de son oxygène en même temps qu'il lui ève du gaz carbonique, provenant des combustions effectuées s les différents tissus de l'organisme vivant. Le gaz expiré est nc un air appauvri en oxygène et enrichi en anhydride carbo-que.

Si, tenant entre les lèvres l'extrémité d'un tube de verre dont utre extrémité plonge dans un vase contenant de l'eau de chaux pide, on souffle dans le tube l'air expiré arrivant des pou-ons, le nez servant entre temps à l'aspiration, l'eau de chaux se uble rapidement, et l'intensité du phénomène montre l'abon-nce de l'acide carbonique dans les gaz expirés.

II. — PROPRIÉTÉS

58. Densité. — L'anhydride carbonique est une fois et demie plus dense l'air. Cette propriété peut être mise en évidence par de nombreuses expé-nces.

ur l'un des plateaux d'une balance sensible au demi-gramme, on place un à précipiter de deux ou trois litres, et on le tare exactement de manière à ntenir la balance en équilibre. On peut d'ailleurs rendre les mouvements la balance plus nettement visibles à distance, en fixant sur l'aiguille un ceau de papier blanc. Les choses étant ainsi disposées, au moyen d'un de caoutchouc qui pénètre jusqu'au fond du vase sans le toucher, on fait ver un courant de gaz carbonique. Celui-ci déplace de bas en haut l'air remplissait le vase et prend sa place. A mesure que la substitution s'opère, oit s'incliner la balance dans le sens du vase qui devient plus lourd que are, chaque litre d'anhydride carbonique substitué à un égal volume d'air sionnant une surcharge supérieure à un demi-gramme.

n peut encore remplir de gaz carbonique un second vase à précipiter blable, puis, superposant son ouverture à celle du premier, l'incliner de n à transvaser le gaz carbonique de l'un dans l'autre. L'anhydride car-que tombe dans le vase taré, en déplaçant l'air qui garnissait celui-ci, équilibre se trouve rompu.

59. Action sur les combustions. — L'anhydride carbonique ombustible et n'entretient pas les combustions. Plonge-e bougie suspendue à un fil métallique, dans un vase plein

d'anhydride carbonique, on constate d'abord que le gaz ne flamme pas au contact simultané de l'air et de la bougie all et ensuite que cette dernière s'éteint dès qu'elle pénètre d gaz carbonique.

Lorsqu'on renverse, au-dessus de la flamme d'une bo un vase à large ouverture rempli d'anhydride carbon ce dernier, s'écoulant dans l'air et tombant verticale entoure la bougie, déplace l'air qui alimentait sa combu et l'éteint, montrant ainsi du même coup que le gaz c nique est plus dense que l'air et qu'il n'entretient pas la bustion.

Si à une éprouvette pleine de gaz carbonique et dont l'o ouvert est tourné vers le haut, on superpose une seconde é vette semblable et de mêmes dimensions, en appliquant tement les deux ouvertures l'une sur l'autre (fig. 243, § 518), qu'on retourne sans secousses tout le système, le gaz carbon plus dense que l'air qui occupe la seconde éprouvette, se dé peu à peu, s'écoule dans cette seconde éprouvette à la ma d'un liquide, tandis que l'air passe dans la première, qu devenue la plus élevée. Ce transvasement est ensuite rendu évi par les deux expériences suivantes : 1° le gaz de la pre éprouvette entretient la combustion d'une bougie qu'on y plo 2° celui qui occupe la seconde éprouvette, étant versé sur bougie allumée, l'éteint.

760. On peut encore disposer dans un vase cylindrique de 2 ou 3 l des bougies allumées dont les flammes atteignent des niveaux rents. Ces bougies sont, par exemple, fixées verticalement, à des hauteu riées, sur une tige métallique dont une extrémité est maintenue au inférieur du cylindre, l'autre touchant la partie diamétralement oppos bord supérieur. Quand, au moyen d'un tube de verre pénétrant jus fond, on dirige dans le vase un courant régulier de gaz carbonique, le n de ce dernier s'élève régulièrement à cause de sa grande densité et les gies s'éteignent successivement, en commençant par la plus basse et en minant par la plus élevée.

Enfin, si l'on souffle avec de l'air des bulles de savon (§ 519) qu'on l tomber dans un seau en verre, large, à moitié rempli d'anhydride carbon le mouvement de chute des bulles s'arrête lorsque celles-ci pénètrent da gaz dense, et les petites sphères flottent pendant quelque temps au voisi de la surface de séparation du gaz carbonique et de l'air, puis dis Pour éviter toute agitation à l'intérieur du vase, il est bon de re vrir celui-ci avec une feuille de verre que l'on ne soulève pas, mais qu

lisser sur ses bords, au moment d'introduire la bulle de savon, puis que replace de la même manière.

61. Solubilité dans l'eau. — Dans un flacon d'un litre, muni n bouchon, plein d'eau et renversé sur la cuve à eau, on fait ver très rapidement, au moyen d'un appareil assez puissant, un ii-litre environ de gaz carbonique. Après avoir fermé le flacon, l'agite énergiquement; le gaz se dissout en grande partie dans demi-litre d'eau qui est avec lui dans le flacon et un vide tiel se fait dans celui-ci. On plonge le goulot dans l'eau et soulève le bouchon : l'eau en pénétrant dans le flacon rend lente l'absorption du gaz. En répétant deux ou trois fois agitations et les rentrées d'eau, on absorbe la totalité du

.es divers appareils si répandus avec lesquels on prépare l'eau rgée par compression d'anhydride carbonique (*eau de Seltz ificielle*), peuvent servir à démontrer que la solubilité augmente même temps que la pression.

.es vases remplis d'eau gazeuse, dits siphons, que fournit ommerce, conviennent très bien pour montrer le même fait. nd, en les ouvrant, on fait sortir, sous l'impulsion du gaz on y a comprimé, une certaine quantité de liquide, celui-ci se échapper à l'air de nombreuses bulles de gaz, la solubilité it 6 ou 7 fois moindre sous la pression normale que sous ression de 6 ou 7 atmosphères qui doit exister d'ordinaire s les siphons.

62. Acide carbonique. — L'anhydride carbonique sec, gazeux liquide, est, comme tous les anhydrides, dépourvu de pro-tés acides. Un papier de tournesol bleu, bien desséché, plongé s de l'anhydride carbonique sec, reste bleu.

:n présence de l'eau et des bases, l'anhydride se change en le carbonique $C^2H^2O^6$ ou C^2O^4,2 HO, et acquiert des propriétés les. Si, par exemple, on fait écouler de l'eau gazéifiée au gaz bonique sur un papier de tournesol bleu, ce papier est rougi. n est de même, quand on verse de la teinture de tournesol dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, ou encore quand on nge un papier de tournesol bleu, imbibé d'eau, dans un vase pli de gaz carbonique. Toutefois la teinte rouge prise par le nesol dans ces diverses circonstances n'est pas le rouge jaune,

dit *rouge pelure d'oignon*, caractéristique des acides forts, mais le rouge violacé dit *rouge vineux*.

D'autre part, si l'on introduit dans un appareil à faire l'eau de Seltz, de l'eau additionnée de teinture de tournesol et qu'on la gazéifie, on constate que sous une pression de plusieurs atmosphères, le tournesol prend la couleur rouge pelure d'oignon, en présence de l'acide carbonique.

763. L'acide carbonique forme des carbonates avec les alcalis. On a vu plus haut qu'il précipite l'eau de chaux, le carbonate de chaux étant insoluble. En dehors des formes données antérieurement à cette expérience, on peut encore verser une très petite quantité d'eau de Seltz dans de l'eau de chaux; il se précipite du carbonate de chaux qui trouble abondamment la liqueur. Une nouvelle quantité d'eau chargée d'acide carbonique redissout le précipité, du bicarbonate de chaux soluble prenant naissance. Si l'on chauffe dans un tube la solution limpide ainsi obtenue, du gaz carbonique se dégage et le carbonate de chaux se précipite de nouveau.

L'eau de baryte et l'eau de strontiane contenant une plus grande quantité d'oxydes métalliques en dissolution, sont précipitées plus abondamment que l'eau de chaux par l'acide carbonique et peuvent servir à le caractériser.

Les oxydes alcalins absorbent également le gaz carbonique, mais en formant des carbonates solubles. Cette propriété est fréquemment usitée dans l'analyse des mélanges gazeux contenant de l'anhydride carbonique. Pour la manifester, on remplit sur la cuve à mercure une éprouvette de gaz carbonique, puis au moyen d'une pipette courbe (§ 418, fig. 207) dont on engage l'extrémité recourbée sous le bord de l'éprouvette, on y introduit quelques centimètres cubes de lessive de soude diluée : le gaz s'absorbe immédiatement et le vase se remplit rapidement de mercure, surtout après agitation. Inversement, si à l'aide d'une seconde pipette courbe, on fait passer de l'acide chlorhydrique dans l'éprouvette complètement remplie par le mercure et la solution alcaline, cette dernière se trouve neutralisée, puis décomposée en dégageant le gaz carbonique primitivement absorbé; le mercure redescend alors dans la cuve.

L'absorption peut être encore réalisée sur la cuve à eau, en opérant avec une éprouvette munie d'un bouchon; on remplit incomplètement celle-ci de gaz, en y laissant quelques centimètres cubes d'eau. Entr'ouvrant le bouchon, on introduit dans l'éprouvette un fragment de potasse caustique et on bouche. La potasse se dissout dans l'eau et absorbe l'anhydride carbonique, en faisant le vide dans l'appareil. Si l'on vient ensuite à soulever le bouchon dans la cuve à eau, le liquide se précipite dans l'éprouvette qu'il remplit.

C. — Sulfure de carbone.

Équiv. : $CS^2 = 38 = 2$ *vol.* *P. mol.*: $C^2S^4 = 76 = CS^2 = 4$ v

764. *Synonymes :* Anhydride sulfocarbonique, bisulfure de carbone.

incolore, mobile, doué d'une odeur désagréable, découvert par Lampadius en

: 1,293 à 0°; 1,271 à 15°.

l'ébullition sous la pression 0m,760 : 46°,2. *Produisant un abaissement de tem-ture* considérable par sa volatilisation : par l'ébullition dans le vide, sa érature s'abaisse jusque vers — 60°.

de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 2,67 par rapport à l'air ; 38 par ort à l'hydrogène.

lidifié par le froid.

ir réfringent très considérable : 1,645.

ble dans l'eau ; miscible avec l'alcool, l'éther, les huiles grasses, les hydro-ares.

I. — PRÉPARATION

5. Par le soufre et le charbon. — La combinaison directe oufre et du charbon s'effectue facilement ; toutefois cette ièse constitue une expérience dangereuse à cause des pro-és du sulfure de carbone. Ce composé est, en effet, très il ; il fournit en abondance, même à basse température, vapeurs denses qui s'écoulent à la surface du sol et peu-atteindre ainsi, à une distance considérable, un foyer qui oque leur combustion. De plus, elles forment avec l'air des nges explosibles. Le danger que présentent les manipulations avec cette substance, est beaucoup augmenté par la pro-é que possède sa vapeur, de prendre feu à une température vement basse, inférieure au rouge sombre. Nous insistons sur les recommandations faites plus loin à cet égard.

ppareil dont on se sert dans les laboratoires pour figurer la ration du sulfure de carbone, est le suivant. On garnit de nents de charbon de bois bien sec, de la grosseur d'une noi-, un tube de porcelaine ou de grès réfractaire AA' (fig. 281), dispose sur un fourneau à tubes, chauffé au charbon ou au On a laissé vides les extrémités du tube qui se trouvent en rs du fourneau. L'une de ces extrémités A est fermée par un non de liège qu'on peut placer ou enlever facilement, l'autre re dans l'ouverture large d'une allonge C, et s'y trouve fixée ement par un bouchon percé. En plaçant une brique sous des extrémités du fourneau, on incline celui-ci de manière e bout fermé du tube soit plus élevé que celui qui porte nge. La partie étroite de cette dernière s'engage dans un tubulé B, plongé dans l'eau froide, et au col duquel elle est

fixée exactement par un bouchon percé; à la tubulure on adapte, également par un bouchon percé, un réfrigérant de Liebig RR', tenu incliné dans la direction de la tubulure et destiné à assurer la condensation du sulfure. L'appareil doit être soigneusement clos dans toutes ses parties, et le tube du réfrigérant doit aboutir dans un endroit où existe un courant d'air énergique, capable d'entraîner hors de la portée de tout foyer ou de tout corps chaud, les gaz et vapeurs qui s'échapperont.

Les choses étant ainsi disposées, on porte au rouge le tube en grès, puis, après avoir fait circuler un courant d'eau froide dans le réfrigérant, on enlève le bouchon A, on introduit dans le tube un fragment de soufre de 2 ou 3 grammes, puis on replace rapi-

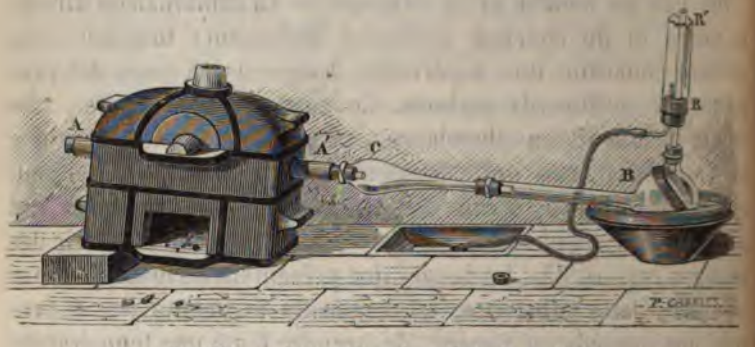


Fig. 281. — Préparation du sulfure de carbone.

dement le bouchon. Le tube étant chaud, même à une certaine distance du fourneau, le soufre fond et s'écoule vers les parties rouges; il se volatilise bientôt, réagit sur le charbon et forme du sulfure de carbone :

$$C + 2S = CS^2.$$

Les vapeurs de ce composé se condensent en grande partie dans le ballon, puis s'échappent vers le réfrigérant où s'achève leur condensation; le liquide produit s'écoule dans le ballon. De temps en temps, on ajoute un nouveau morceau de soufre. Le charbon de bois retenant toujours des composés hydrogénés, de l'hydrogène sulfuré et même d'autres gaz à odeur fétide, se produisent en petite quantité, en même temps que le sulfure de carbone. On doit éviter de réunir le tube en grès à l'allonge par un tube étroit; il est indispensable, en effet, que le soufre qui

happe à la réaction, s'écoule du tube en grès autrement que r un orifice étranglé qu'il pourrait obstruer.

La disposition représentée dans la figure est l'une des plus usi-es, mais il vaut mieux encore choisir une allonge à ouverture ffisamment large pour que le tube en grès puisse, comme il a é dit plus haut, y pénétrer et y être fixé par un liège convena-ement taillé. Si la réfrigération du ballon tubulé est bien assurée, réfrigérant peut être remplacé par un simple tube droit.

766. S'il s'agit de produire une quantité plus importante de sulfure de arbone, on remplace avantageusement le tube par une cornue de grès, por-ant une tubulure qui se prolonge à l'intérieur en un tube pénétrant jusqu'au ond de la panse. On remplit cette cornue de charbon en fragments, et après avoir reliée à l'appareil de condensation ci-dessus indiqué, sa tubulure tant fermée par un bouchon, on la chauffe dans un fourneau en terre sur-monté de son laboratoire (§ 73). La tubulure sert à introduire de temps en emps les morceaux de soufre. Il est utile de la protéger de l'action du foyer ar une plaque de tôle percée, formant écran, qui empêche la combustion du ouchon et protège les mains de l'opérateur.

767. PURIFICATION. — Le liquide condensé est du sulfure de carbone impur, lus ou moins chargé de soufre; il doit être rectifié. On l'introduit, avec quel-ques petits fragments de charbon destinés à régulariser l'ébullition, dans un ppareil distillatoire (§ 226, fig. 142), dont le réfrigérant de Liebig est tra-ersé par un courant d'eau bien froide. A l'extrémité libre du réfrigérant st placé un vase destiné à recueillir le produit distillé; on suspend le ballon u milieu d'une marmite dans laquelle on verse de l'eau chaude. Celle-ci chauffe le sulfure de carbone et provoque bientôt sa distillation. Dès que ébullition se ralentit, on ajoute une nouvelle quantité d'eau chaude, ou on mplace partiellement, dans la marmite, l'eau refroidie par de l'eau bouillante. n opérant ainsi dans un local ne contenant aucun foyer en combustion, ec de l'eau chauffée dans une pièce voisine, on évite tout danger dans la ctification du liquide inflammable.

Le sulfure de carbone ainsi distillé une fois est à peu près au même état pureté que le produit commercial. Il possède, comme ce dernier, une eur fétide. Pour le purifier tout à fait, on l'agite à plusieurs reprises et on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, avec 1/2 pour 100 de son ids de bichlorure de mercure finement pulvérisé; ce sel fixe l'hydrogène lfuré, et forme avec la matière sulfurée fétide que contient le liquide, une mbinaison insoluble qui se dépose. On décante la liqueur claire, on l'addi-nne de 2 pour 100 d'huile grasse inodore, et on la rectifie au bain-marie, mme il a été dit tout à l'heure.

Le sulfure de carbone pur doit être conservé à l'abri de la lumière qui altère.

II. — PROPRIÉTÉS

768. Combustibilité. — On verse dans une petite capsule de porcelaine quelques centimètres cubes de sulfure de carbone, et on en approche aussitôt une flamme de gaz; le sulfure de carbone brûle avec une flamme bleue en produisant de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux.

La combustion s'opère avec explosion lorsque la vapeur de sulfure de carbone et l'air ont été préalablement mélangés. Il suffit de laisser tomber quelques gouttes de sulfure dans une éprouvette pleine d'air, de fermer l'orifice avec une lame de verre, et d'agiter, pour produire un mélange plus ou moins énergiquement explosible; si, en effet, après avoir fait sortir le sulfure en excès, on approche l'éprouvette d'un corps en combustion, une explosion se produit et les parois de l'éprouvette se recouvrent de soufre. Ce dernier phénomène montre que l'air se trouve en défaut quand on opère comme il vient d'être dit; l'explosion est plus énergique lorsqu'on agit sur un mélange moins chargé de vapeur, par exemple, sur celui qu'on obtient quand on laisse tomber dans un litre d'air 3 ou 4 gouttes de sulfure.

En opérant de même avec de l'oxygène pur, c'est-à-dire en enflammant de l'oxygène saturé à la température ordinaire de vapeur de sulfure de carbone, une explosion très violente se produit. Pour éviter ses conséquences, on doit opérer sur un petit volume de gaz, et enrouler un torchon autour du vase qui est parfois brisé.

On montre nettement que le sulfure de carbone s'enflamme à une température relativement basse par les expériences suivantes, dans lesquelles on le compare à l'éther ordinaire qui est lui-même très inflammable. Dans deux petites capsules de porcelaine, situées à une certaine distance l'une de l'autre, on place séparément du sulfure de carbone et de l'éther, puis on laisse tomber dans chacune d'elles un petit charbon embrasé : le sulfure de carbone s'enflamme, mais non l'éther. Il y a plus, on dispose deux autres capsules semblables aux précédentes, et on roule dans l'éther que contient l'une d'elles, un charbon rouge de feu, tenu entre les branches d'une pince de fer, puis, immédiatement, on transporte ce même charbon dans le sulfure de carbone. Celui-ci prend feu malgré la réfrigération considérable que le charbon a subie par son contact rapide avec l'éther (M. Berthelot).

769. Action du bioxyde d'azote. — (Voy. § 567.)

770. Action des alcalis. — Le sulfure de carbone se conduit avec les sulfures alcalins comme l'anhydride carbonique avec les oxydes alcalins : il donne des sulfocarbonates comme ce dernier donne des carbonates.

12.

BORE

Équiv. : Bo = 11 = *P. atom.*

A. — Acide borique.

Équiv. : BoH^3O^6 ou $BoO^3,3\,HO$ = 62 = BoH^3O^3 = *P. mol.*

771. *Synonyme :* Sel sédatif de Homberg.

mposé cristallisé en lamelles brillantes, inodore, découvert par Homberg en 1702.

ensité : 1,5463 à 0°; 1,517 à 15°.

hauffé au-dessus de 140°, il perd peu à peu 43,6 pour 100 de son poids d'eau et se transforme en anhydride.

anhydride borique, BoO^3, fond au rouge sombre en se volatilisant en partie, et forme par refroidissement une masse vitreuse, transparente, de densité 1,8766 à 0°, devenant opaque en absorbant l'humidité de l'air.

olubilité : 19gr,47 d'acide cristallisé dans 100 grammes d'eau à 0°; 39gr,92 à 20°; 168gr,15 à 80°; 291gr,18 à 102°; très soluble dans l'alcool.

772. Préparation par le borate de chaux. — Le borate de chaux ydraté naturel (hayésine), $CaO,2\,BoO^3 + 10\,HO$, est en petites aiguilles oyeuses, concrétionnées. On en extrait l'acide borique au moyen de l'acide hlorhydrique.

On place dans une capsule de porcelaine 50 grammes de minerai pulvérisé t 50 grammes d'eau, puis on chauffe; on ajoute peu à peu au mélange de acide chlorhydrique en léger excès, c'est-à-dire jusqu'à ce que la liqueur onne au papier de tournesol, après quelques instants d'ébullition, une colo-tion rouge pelure d'oignon; cette coloration persiste après refroidissement u papier, et il ne faut pas la confondre avec le rouge vineux dû à l'acide bo-que. On filtre la liqueur bouillante et on l'abandonne au refroidissement : cide borique se dépose en lamelles cristallines. La réaction est repré-ntée par la formule suivante :

$$(CaO,2\,BoO^3 + 10\,HO) + HCl = CaCl + 2\,BoO^3,3\,HO + 8\,HO.$$

On décante l'eau mère, on égoutte les cristaux, ou mieux on les essore la trompe sur un entonnoir de verre, on les lave plusieurs fois à l'eau, on essore de nouveau et enfin on les sèche.

Le produit doit être purifié par de nouvelles cristallisations (§ 773).

773. Préparation par le borate de soude. — On dissout 100 rammes de borax cristallisé du commerce, en chauffant ce sel vec 300 grammes d'eau dans une capsule de porcelaine de 500

centimètres cubes. A la liqueur chaude, on ajoute de l'acide chlorhydrique par petites quantités, jusqu'à réaction franchement acide au tournesol (rouge pelure d'oignon dû à l'acide chorhydrique, et non rouge vineux donné par l'acide borique). Il se forme du chlorure de sodium et de l'acide borique :

$$(NaO,2\,BoO^3 + 10\,HO) + HCl = NaCl + 2\,BoO^3,3\,HO + 8\,HO.$$

A chaud les deux composés restent dans la liqueur. On filtre si cela est nécessaire, et on laisse refroidir dans la capsule recouverte d'une lame de verre. L'acide borique étant moins soluble à chaud qu'à froid, le liquide se prend en une masse cristalline, formée de lamelles nacrées emprisonnant l'eau mère. On dispose au fond d'un entonnoir, quelques fragments de verre cassé, puis un peu d'amiante ou de coton cardé, et on verse sur le filtre ainsi formé le mélange de cristaux et d'eau qu'on laisse égoutter. On lave ensuite les cristaux à plusieurs reprises avec de l'eau, en versant celle-ci par petites quantités sur la masse égouttée; finalement, après un dernier égouttage, on les sèche. On atteint un lavage plus prompt et plus parfait en s'aidant de la trompe aspirante (§ 385).

On ajoute parfois de l'albumine à la liqueur : ce composé, en se coagulant par la chaleur, entraîne les corps en suspension et éclaircit la dissolution. Cette pratique est peu recommandable parce qu'elle fournit de l'acide borique chargé de matières organiques.

Pour obtenir un produit pur, il est nécessaire de redissoudre dans la moitié de leur poids d'eau bouillante les cristaux lavés à l'eau, de filtrer et d'abandonner la liqueur au refroidissement.

On obtient encore une liqueur de concentration convenable pour la cristallisation, en évaporant une solution diluée, jusqu'à ce que, à la température de l'ébullition, elle ait une densité égale à 1,043 (6° Baumé). On laisse refroidir dans la capsule recouverte. Après cristallisation, on décante le liquide, on essore les cristaux, on les lave à la trompe avec de l'eau froide, on les essore de nouveau et on les sèche.

13.

SILICIUM

Équiv. : Si = 14. *P. atom.* : Si = 28.

A. — Fluorure de silicium.

uiv. : $SiFl^2 = 52 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $Si^2Fl^4 = 104 = SiFl^4 = 4$ *vol.*

az incolore, fumant à l'air, découvert par Priestley.
é : 3,37 par rapport à l'air; 52 par rapport à l'hydrogène.
fié par une forte pression et solidifié à — 140°.

5. Préparation par l'acide fluorhydrique et la silice. — ait agir sur la silice l'acide fluorhydrique engendré par un nge de fluorure de calcium et d'acide sulfurique.

appareil se compose d'un ballon de 250 centimètres cubes, l'on dispose au-dessus d'un brûleur à gaz et auquel on te, au moyen d'un bouchon de liège percé de deux trous, un à dégagement recourbé trois fois et aboutissant sur la cuve rcure, puis un tube droit à entonnoir. Ce dernier tube est iné dans le ballon par un tube à essai (fig. 194, B, § 393).

l'appareil ayant été exactement desséché, on y introduit un nge intime et finement pulvérisé de 30 grammes de fluo- de calcium et 30 grammes d'acide silicique sous forme de siliceux.

verse sur la matière pulvérulente 125 grammes d'acide sulfu- e et on mélange le tout en agitant vivement le ballon. Inclinant ce dernier de manière à donner à son col une position sensi- ent horizontale, on y fait pénétrer le tube de sûreté dont la ie inférieure a été recouverte du tube à essai; lorsque ce ier touche le fond du ballon, on fixe le bouchon et on re- se l'appareil. En ajoutant de l'acide sulfurique concentré par be de sûreté, ce liquide s'accumule dans le tube à essai avant e déverser à l'intérieur du ballon; on empêche ainsi le tube ûreté de s'obstruer pendant l'opération.

n chauffe le mélange. L'acide sulfurique attaque le fluorure

de calcium en produisant du sulfate de chaux et de l'acide fluorhydrique (§ 697) ; celui-ci décompose la silice,

$$SiO^2 + 2HFl = SiFl^2 + 2HO,$$

en donnant du fluorure de silicium qui se dégage et de l'eau. Ce dernier corps a la propriété de décomposer le fluorure de silicium, mais dans les conditions de la préparation, il se trouve en présence d'un excès d'acide sulfurique auquel il se combine et qui l'empêche d'agir sur le gaz formé en même temps que lui.

L'action décomposante de l'eau sur le fluorure de silicium (§ 777), ne permet pas de recueillir le fluorure de silicium autrement que sur le mercure. La silice gélatineuse qu'elle engendre présente en outre l'inconvénient d'obstruer les tubes à dégagement incomplètement desséchés ou les tubes de sûreté dans lesquels le fluorure de silicium se trouve en contact avec l'air humide; c'est ce qui rend indispensables les précautions indiquées plus haut.

Le verre pilé est un silicate de chaux et de soude; il peut être substitué à la silice dans cette préparation. Il est décomposé par l'acide fluorhydrique qui met la silice en liberté, puis la réaction devient identique à celle formulée ci-dessus. D'ailleurs le verre du ballon est lui-même fortement attaqué dans cette préparation.

B. — Acide hydrofluosilicique.

Équiv. : $SiHFl^3$ ou $SiFl^2,HFl = 72$. *P. mol.* : $= Si^2H^2Fl^6 = 144 = SiH^2Fl^6$.

776. *Synonyme* : Acide fluosilicique.

Composé découvert par Scheele; n'existe qu'en dissolution dans l'eau et se décompose quand on évapore sa solution.

777. Préparation par le fluorure de silicium et l'eau. — On dispose comme il vient d'être dit (§ 775) un appareil producteur de fluorure de silicium, mais en remplaçant le tube à dégagement trois fois recourbé, par un autre ne portant que deux courbures et se terminant par une branche verticale (fig. 282). Ce tube est d'ailleurs choisi assez large et desséché avec soin. On engage sa branche verticale libre dans une éprouvette à pied, au fond de laquelle se trouve du mercure sec; l'extrémité du tube est enfoncée de 2 centimètres environ dans le mercure. On verse ensuite dou-

dans l'éprouvette de l'eau distillée qui se superpose au
et ne peut ainsi mouiller l'intérieur du tube à déga-

it alors fonctionner l'appareil. Le fluorure de silicium
la couche de mercure et arrive au contact de l'eau sur
il réagit :

$$3\,SiFl^2 + 2\,HO = 2\,SiHFl^3 + SiO^2.$$

le hydrofluosilicique se dissout dans l'eau ; quant à
ilicique SiO^2, il se dépose sous la forme d'un hydrate géla-
ui épaissit la liqueur et finit par la changer en gelée.
la masse sur un linge à travers lequel l'acide hydro-

Fig. 282. — Préparation de l'acide hydrofluosilicique.

ique s'écoule ; on sépare complètement ce dernier en
nt la silice dans un nouet. On termine en filtrant, sur
r, le liquide obtenu.

l on fait arriver directement le fluorure de silicium dans
un tube à gaz ordinaire, ce dernier ne tarde pas à s'ob-
n peut cependant opérer ainsi, sans se servir de mercure,
s'agit de préparer seulement une petite quantité de pro-
ns ce cas on adapte à la partie inférieure du tube à déga-
au moyen d'un caoutchouc, un entonnoir en verre de
longée et à douille large (fig. 282), que l'on fait plonger
ment dans l'eau, de 2 centimètres environ. Aucune ob-
n ne se produit si le liquide ne mouille que la partie large
nnoir. L'entonnoir peut lui-même être remplacé par un
erre très large, fixé à l'extrémité du tube à gaz au moyen
uchon.

Vers la fin de l'opération, il se forme des canaux dans masse épaisse de silice gélatineuse, et du fluorure de silici échappe à l'action de l'eau. Il faut alors agiter de temps en tem avec une baguette de verre.

La solution d'acide hydrofluosilicique peut être concentrée p évaporation dans un vase de platine. Toutefois cette évaporati ne peut être poussée jusqu'à production d'une liqueur sirupeu l'acide se décomposant avant cette limite.

L'acide hydrofluosilicique propre à l'analyse ne doit p précipiter l'eau saturée de sulfate de strontiane (*acide sul rique*).

1.

POTASSIUM

Équiv. : K = 39 = 1 *vol.* = *P. atom.*

A. — Hydrate de potasse.

Équiv. : KHO^2 ou KO,HO = 56 = KHΘ = *P. mol.*

mes : Hydrate d'oxyde de potassium, potasse caustique, pierre à cautère. *sé blanc,* opaque, à cassure fibreuse, déliquescent, caustique, doué de alcalines extrêmement prononcées. — *Densité :* 2,1 environ. — *Fusible* ombre. — *Volatil* sans altération à la même température. — *Soluble* avec nt de chaleur dans la moitié de son poids d'eau ou d'alcool.

PRÉPARATION

POTASSE A LA CHAUX. — On éteint 50 grammes (1 partie) vive (§ 850). Lorsque toute la chaux se trouve changée masse blanche, volumineuse et pulvérulente d'hydrate , on délaye celle-ci dans 250 centimètres cubes d'eau s), de manière à former une bouillie claire, un *lait de* D'autre part, on dissout 100 grammes de carbonate de 2 parties) dans 1 litre d'eau (20 parties), et on porte la l'ébullition dans une marmite de fonte.

la solution bouillante, on ajoute par petites portions et de

On continue ainsi à ajouter le lait de chaux, en remuant avec une spatule de fer, jusqu'à décomposition de tout le carbonate de potasse. Pour reconnaître le terme de la réaction, on enlève la marmite du feu et on laisse reposer quelques instants; le carbonate de chaux se dépose très rapidement; on prélève avec une pipette quelques centimètres cubes de la liqueur qui surnage, on les filtre s'ils contiennent des matières en suspension, on les met dans un verre à expérience, et on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique dilué : ce dernier provoque un dégagement d'anhydride carbonique tant qu'il reste du carbonate de potasse non décomposé. Dans les mêmes circonstances, l'addition au liquide limpide d'une certaine quantité d'eau de chaux donne un précipité de carbonate de chaux. La réaction étant démontrée incomplète par les essais précédents, on porte à l'ébullition, et on ajoute de nouveau du lait de chaux.

Il est fort avantageux que toute l'opération soit faite à la plus haute température possible, c'est-à-dire à l'ébullition. Le carbonate de chaux se précipite alors sous forme grenue, et se sépare nettement, ce qui rend faciles les opérations suivantes.

Pendant la durée du traitement, il est indispensable de maintenir constant le niveau du liquide dans la marmite, en remplaçant par de l'eau chaude celle qui a été volatilisée. La réaction indiquée ci-dessus ne se produit, en effet, que dans les liqueurs suffisamment diluées; en liqueurs concentrées, à la température de l'ébullition, la potasse attaque le carbonate de chaux et produit la réaction inverse, en régénérant de la chaux et du carbonate de potasse. De plus, la vapeur qui se dégage pendant l'ébullition éloigne l'air du liquide et empêche ainsi la fixation par la potasse de l'anhydride carbonique de l'atmosphère.

Le terme de la réaction étant atteint, on supprime le feu et on verse le contenu de la marmite sur un carré de toile, tendu dans un cadre de bois au-dessus d'une terrine (§ 334). Le carbonate de chaux avec la chaux en excès restent sur la toile, et la solution presque claire passe dans la terrine que l'on couvre pour empêcher l'accès de l'air. On porte alors à l'ébullition, dans la même marmite de fonte, 500 centimètres cubes d'eau (10 parties), et on y délaye le magma blanc resté sur la toile, puis on verse le mélange sur la même toile; on obtient ainsi une liqueur tenant la plus grande partie de la potasse qui avait été r

r le carbonate de chaux. On répète une seconde fois ce lavage. laisse déposer d'une part les liqueurs de lavage mélangées, et autre part la liqueur primitive. Après quelque temps, on dé- nte les solutions claires, on introduit dans une capsule d'argent s eaux de lavage, et on les concentre rapidement à feu nu; and leur volume s'est réduit au tiers, on ajoute la solution mitive et on poursuit la concentration.

La rapidité de l'évaporation est une condition nécessaire à la reté du produit; la vapeur qui se dégage en abondance empê- nt, comme il a été remarqué plus haut, le contact de l'air. défaut d'un vase d'argent, on se sert d'une bassine de cuivre même d'une marmite de fonte bien décapée, mais, dans ce , la potasse obtenue contient toujours un peu de cuivre ou de et prend une teinte bleue ou ocreuse. Les vases de verre ou porcelaine doivent être absolument écartés, leur attaque par la asse étant extrêmement rapide.

En continuant l'évaporation, on obtient un résidu solide que n chauffe ensuite au rouge sombre, jusqu'à fusion ignée. in, on coule le liquide sur une lame de cuivre bien nette sur un marbre préalablement enduit de vaseline et essuyé façon à ne laisser que fort peu de cette matière à la surface. refroidissement, la potasse forme des plaques solides, inco- s, qu'on brise aussitôt, et qu'on enferme rapidement dans des ons dont les bouchons en verre ont été légèrement enduits de affine.

i l'on arrête l'évaporation de la lessive de potasse lorsque le duit a la consistance sirupeuse, la masse se solidifie par refroi- ement, et diffère peu, comme apparence, de la potasse ayant la fusion ignée, si ce n'est qu'elle est moins opaque. Le mmerce livre fréquemment de la potasse ainsi obtenue; elle tient des proportions d'eau, variables suivant qu'on a poussé s ou moins loin la concentration, mais souvent très consi- ables.

Pour le plus grand nombre des usages, la potasse étant em- yée en solution, il est inutile de pousser l'évaporation jusqu'à cité; on se contente de concentrer la liqueur jusqu'à un degré lu, on la laisse refroidir à l'abri de l'air, et on la conserve me la potasse solide. On évite ainsi partiellement la carbona- on du produit, carbonatation qui est toujours considérable

pendant les derniers moments de l'évaporation. La *lessi* *potasse*, car tel est le nom donné à la dissolution alcaline obte se rencontre dans les laboratoires à diverses concentration plus souvent on l'amène à la densité 1,33 (36° Baumé) ou densité 1,53 (50° Baumé).

La potasse caustique à la chaux est toujours plus ou moins bonatée à l'air. Elle contient, en outre, les chlorures, sulfates, cates et autres sels étrangers qui souillaient la chaux et encore le carbonate de potasse. Il est fort avantageux, pour raison, de la préparer avec du carbonate de potasse purifié.

780. Densité des dissolutions de potasse caustique. — Le tablea vant (Tünnermann et Richter) indique les poids d'hydrate de potasse K ou de potasse anhydre KO, contenus dans 100 parties d'une dissolution aq de densité donnée à 15°.

Densité.	KO,HO p. 100	KO p. 100	Densité.	KO,HO p. 100	KO p. 100	Densité.	KO,HO p. 100	
1,0050	0,738	0,5658	1,1702	19,542	16,408	1,34	38,28	
1,0153	2,021	1,697	1,1839	20,890	17,540	1,36	39,85	
1,0260	3,369	2,829	1,1979	22,237	18,671	1,38	41,37	
1,0369	4,717	3,961	1,2122	23,585	19,803	1,40	42,86	
1,0478	5,957	5,002	1,2268	24,933	20,935	1,42	45,22	
1,0589	7,412	6,224	1,2342	25,606	21,500	1,44	47,84	
1,0703	8,760	7,355	1,2493	26,954	22,632	1,46	50,39	
1,0819	10,108	8,487	1,2648	28,303	23,764	1,48	52,88	
1,0938	11,456	9,619	1,2805	29,650	24,895	1,50	55,32	
1,1059	12,803	10,750	1,2966	30,998	26,027	1,52	57,71	
1,1182	14,151	11,882	1,3131	32,345	27,158	1,54	59,65	
1,1308	15,498	13,013	1,3300	33,693	28,290	1,56	61,43	
1,1437	16,846	14,145	1,30	34,94	29,34	1,58	63,19	
1,1568	18,195	15,277	1,32	36,91	30,74			

781. Potasse a l'alcool. — Le carbonate de potasse et quelques s sels qui souillent la potasse à la chaux, étant insolubles dans l'alcool qu sout abondamment l'hydrate de potasse, on peut les séparer par un traite fait avec ce véhicule.

On concasse en petits fragments la potasse à purifier, et on la mélange un flacon bien bouché, avec deux fois son poids d'alcool à 90 centième laisse en contact pendant deux jours, dans un endroit tiède, en agitant quemment. La potasse entre en dissolution, tandis qu'il se sépare au du flacon un liquide sirupeux; celui-ci n'est autre chose qu'une soluti carbonate de potasse, tenant en suspension ou en dissolution du s de potasse, du chlorure de potassium, etc. On décante la liqueur s

inte, au moyen d'un siphon, et on la remplace par une seconde quantité lcool moitié moindre que la première, avec laquelle on répète le même itement.

Quand on opère sur des quantités considérables, la liqueur provenant de ce cond lavage est employée pour purifier une nouvelle dose de potasse, sinon, e est réunie à la première.

Le carbonate de potasse ayant entraîné, pour se dissoudre, à peu près toute au du mélange, la potasse est en solution dans de l'alcool presque absolu. n introduit les liqueurs alcooliques dans un ballon de verre, mis en commu-cation avec un réfrigérant de Liebig au moyen d'un tube recourbé (fig. 142, 226), et on distille au bain-marie, en recueillant l'alcool très concentré qui asse. Enfin le résidu est versé dans une bassine d'argent, évaporé, puis auffé jusqu'au rouge sombre, et enfin coulé sur une plaque d'argent.

On conserve la potasse à l'alcool comme la potasse à la chaux.

Cette purification donne un produit qui ne renferme que fort peu de chlo-ures, de phosphates et de sulfates. D'autre part, la potasse à l'alcool est, au oint de vue des substances organiques, beaucoup moins pure que la potasse la chaux. Quand on la concentre, la masse brunit à un moment donné, l'alcool on encore volatilisé se détruisant au contact de l'hydrate alcalin; il se forme insi des sels organiques et du carbonate de potasse. On atténue cet incon-énient en ajoutant de l'eau au mélange distillé et en concentrant à l'ébul-tion : l'alcool se trouve chassé avec la vapeur d'eau avant que la tempé-ature ne soit assez élevée pour effectuer les réactions précitées.

782. Potasse pure. — Pour obtenir la potasse pure, on se sert du sul-te de potasse et de l'hydrate de baryte, composés qui cristallisent facilement qu'il est aisé de se procurer dans un grand état de pureté.

On dissout dans l'eau bouillante, d'une part, 90 grammes de sulfate de otasse, et d'autre part, 160 grammes d'hydrate de baryte cristallisé. On verse eu à peu la seconde solution dans la première maintenue en ébullition, après voir mis de côté quelques centimètres cubes de chacune des deux liqueurs. se forme du sulfate de baryte insoluble et de l'hydrate de potasse :

$$SO^3,KO + BaO,HO = SO^3,BaO + KO,HO.$$

On continue ainsi tant que la liqueur barytique produit un précipité dans le élange éclairci par le repos. Si l'on a dépassé cette limite, on verse dans le élange bouillant une portion de la solution de sulfate de potasse mise à art. En tâtonnant et en ajoutant avec précaution des quantités de plus en us faibles, soit de sel potassique, soit d'hydrate de baryte, on arrive à btenir que la liqueur ne précipite sensiblement par aucun des deux réac-fs. On laisse alors reposer dans un vase couvert. Quand il s'est formé à ébullition, le sulfate de baryte se sépare en peu de temps. On siphonne la queur limpide et on l'évapore rapidement dans une capsule d'argent.

783. *Essai de la potasse pure.* — La potasse employée en analyse doit tisfaire aux essais suivants : Solide, ou après évaporation et fusion dans

un vase d'argent si elle est en dissolution, elle se dissout dans l'eau sans résidu (*sels de chaux*). Sa solution ne se trouble pas et ne brunit pas par le sulfhydrate d'ammoniaque (*sels métalliques*); elle ne fait pas effervescence avec l'acide azotique (*carbonate*). La même solution, diluée et sursaturée par l'acide azotique pur, ne précipite ni par l'azotate d'argent (*chlore*), ni par l'azotate de baryte (*acide sulfurique*), ni par le molybdate d'ammoniaque à chaud (*acide phosphorique*), ni par l'ammoniaque en excès, même après un contact prolongé et à chaud (*alumine*).

B. — Chlorure de potassium.

Équiv. : KCl = 74,5 = *P. mol.*

784. *Cristaux cubiques*, dépourvus d'eau de cristallisation, inaltérables à l'air. — *Densité* : 1,986. — *Fusible* au rouge sombre. — *Volatil* au rouge vif. — *Soluble* dans 2,89 parties d'eau à 11°,8; dans 2,85 parties à 15°,6; dans 0,69 parties à 109°,6, température d'ébullition de la solution saturée. — *Neutre* au tournesol.

785. Préparation par la carnallite. — La *carnallite*, accompagnée de divers sels, notamment de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie à 1 équivalent d'eau (SO^3,MgO + HO) ou *kiésérite*, est le principal minerai exploité à Stassfurt (Allemagne) pour la production du chlorure de potassium. C'est un chlorure double de magnésium et de potassium, KCl + 2 MgCl + 12 HO.

On pulvérise la carnallite impure (250 grammes) et on la fait bouillir avec de l'eau (1 litre) pendant 2 heures, en remplaçant de temps en temps le liquide évaporé. On laisse déposer le sulfate de magnésie à 1 équivalent d'eau qui, ne se dissolvant que très lentement par transformation en sulfate de magnésie ordinaire, est resté inattaqué et se sépare. On filtre la liqueur et on l'évapore jusqu'à la densité 1,31. On la filtre de nouveau, puis on la laisse refroidir. Elle abandonne des cristaux de chlorure de potassium, souillés de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. On égoutte ces cristaux, on les essore, on les lave très rapidement à la trompe avec de l'eau froide et on les sèche.

786. Purification. — Le chlorure de potassium du commerce ainsi que celui que l'on obtient en diverses circonstances dans les laboratoires, lors de la calcination du chlorate de potasse (§ 493), par exemple, doivent être purifiés par des cristallisations répétées.

On dissout le sel dans l'eau chaude, on filtre la liqueur si cela est nécessaire, puis on l'évapore dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce que, bouillante, elle marque 1,26 au densimètre ou, ce qui est à peu près équivalent, jusqu'à ce que la température d'ébullition de la solution soit voisine de 107°. Le sel crist par le refroidissement.

incolores, cubiques, non hygroscopiques, anhydres. — *Densité :* 2,690. décrépite, puis fond au rouge sombre.

ÉPARATION PAR LE BROME ET LA POTASSE. — Dans un ipiter, on met 1 partie de potasse en dissolution dans d'eau. D'autre part, dans une ampoule à robinet, mulongue douille, on introduit un excès de brome, soit et on dispose cette ampoule au-dessus du vase à préciaisant pénétrer le tube inférieur jusqu'au fond du liouvre alors doucement le robinet. Le brome s'écoule dans la potasse qu'on agite constamment. La liqueur, rouge au point d'arrivée du brome, se décolore par On continue à ajouter du brome tant que la décoloroduit. Il se forme 1 équivalent de bromate de potasse lents de bromure de potassium :

$$6\ KO,HO + 6\ Br = 5\ KBr + BrO^5,KO + 6\ HO.$$

ent la liqueur colorée en jaune par un léger excès de évaporée à sec dans une capsule de porcelaine. Le résuite porté jusqu'au rouge sombre dans une seconde porcelaine de petites dimensions : il entre en fusion et de potasse, dégageant de l'oxygène, se change en e potassium :

$$BrO^5,KO = KBr + 6\ O.$$

froidissement, on reprend par l'eau, on filtre la disso-

pérature : l'eau mère évaporée fournit une nouvelle de sel. En poussant la concentration jusqu'à la densité obtient immédiatement une plus grande quantité d mais les cristaux sont moins beaux.

La pureté de la potasse est une condition importante préparation.

D. — Iodure de potassium.

Équiv. : KI = 166 = *P. mol.*

789. *Cristaux cubiques*, anhydres, incolores, non déliquescents, légèrem à la lumière. — *Densité* : 3,051. — *Fusible* au rouge sombre. — *Volat* vers la même température. — *Solubilité* : 127,9 parties dans 100 parti 142,3 parties à 18°; 223,6 parties à 117°, température d'ébullition d saturée. — Neutre au tournesol.

PRÉPARATION

790. Par l'iode et la potasse. — On prend 30 gramm et 15 grammes de potasse caustique, ou une quantité éq de lessive de potasse (§ 780). On dissout la potasse dans l forme 100 centimètres cubes de solution. L'iode étant capsule de porcelaine, on l'arrose avec la moitié de la l on agite ; l'iode se dissout. On continue à ajouter peu potasse jusqu'à décoloration du produit, en évitant d'en un excès notable. Il se forme ainsi 1 équivalent d'iodate pour 5 équivalents d'iodure de potassium :

$$6\,I + 6\,KO,HO = IO^5,KO + 5\,KI + 6\,HO.$$

On concentre la liqueur et, lorsqu'elle est en consist peuse, on ajoute 1 gramme de charbon de bois en poudr agite et on évapore à siccité. Le résidu est ensuite plac vase de fonte ou de fer et porté au rouge sombre. Le réduit ainsi l'iodate de potasse, qui est changé en iodure

$$IO^5,KO + 3\,C = KI + 3\,CO^2.$$

D'ailleurs le mélange chauffé au rouge, sans addition d bon, subit la même transformation, mais plus lentement, l de potasse ne se décomposant en iodure et oxygène, à la m

ıte et du bromate, qu'à une température beaucoup plus

$$IO^5,KO = KI + 6O.$$

refroidissement, on reprend par l'eau : l'iodure de potas- dissout. On filtre, on évapore la liqueur claire jusqu'à ce sirupeuse et on abandonne au refroidissement : l'iodure en cristaux transparents que l'on égoutte et que l'on 'air à une douce température.

on opère en grand, on concentre jusqu'à la densité 1,8. ux mères évaporées peuvent fournir une nouvelle quan- istaux.

'AR LE FER ET LE CARBONATE DE POTASSE. — On place capsule de porcelaine 200 grammes d'eau, puis 10 gram- maille ou de tournure de fer, et enfin 40 grammes d'iode; avec une baguette de verre et on chauffe doucement. La e colore d'abord en brun foncé, l'iode se combinant au former de l'iodure de fer qui dissout l'iode en excès; fi- t ce dernier se change complètement en iodure et la solu- l sa teinte brune pour devenir verte.

:ante la solution sur un filtre et on lave le résidu de fer la capsule avec un peu d'eau qu'on emploie ensuite à ltre. Dans les liqueurs mélangées et chauffées au voisinage lition, on verse par portions, une solution obtenue avec mes de carbonate de potasse pur et 100 grammes d'eau. duit de l'iodure de potassium et un précipité de carbo- protoxyde de fer hydraté. On ajoute le carbonate de po- ıs le mélange soigneusement agité, tant qu'il se forme un . On filtre. Le carbonate de fer qui reste sur le filtre est blanc, mais il s'altère immédiatement à l'air : il perd de ırbonique, devient vert en se changeant en hydrate fer- ique, puis jaune ocreux en passant à l'état de ses- de fer. Dès qu'il est égoutté, on le lave sur le filtre avec bouillante, puis on l'agite avec de l'eau chaude, en même ıe le papier qui le porte, dans une capsule de porcelaine. verse le tout sur un nouveau filtre.

s les liqueurs réunies dans une marmite de fonte, sont es à sec. Le résidu est repris par 4 ou 5 fois son poids

d'eau, et la liqueur filtrée est amenée à cristallisation dans une capsule de porcelaine, ainsi que cela a été dit (§ 790).

E. — Cyanure de potassium.

Équiv. : C^2AzK ou $CyK = 65 = GAzK = P.\ mol.$

792. *Sel incolore*, déliquescent, cubique. — *Fusible* au rouge sombre, *volatil* au rouge blanc. — *Très soluble* dans l'eau. — *Très toxique*.

793. Préparation par le ferrocyanure de potassium. — On chauffe un peu au-dessus de 100°, sur une plaque de tôle, du ferrocyanure de potassium grossièrement pulvérisé. Ce sel perd ainsi son eau de cristallisation. Il est fort important de maintenir l'action de la chaleur jusqu'à dessiccation complète, un produit imparfaitement desséché faisant manquer la préparation. On introduit le ferro-cyanure dans un creuset de terre que l'on couvre et que l'on chauffe au rouge sombre dans un fourneau à réverbère. Le sel fond, se décompose en dégageant des gaz, et notamment du cyanogène; il donne finalement une masse fluide, tenant en suspension une poudre noire de carbure de fer; on l'agite à plusieurs reprises avec une tige de fer. Lorsque le produit est en fusion tranquille, on le laisse refroidir lentement. En brisant ensuite le creuset, on isole la masse de cyanure de potassium fondu, et on en sépare mécaniquement les portions noires contenant le carbure de fer.

En opérant ainsi, on obtient, surtout quand on agit sur peu de matière, du cyanure de potassium coloré en gris par la poudre ferrugineuse incomplètement déposée. Enfin, le creuset de terre a été notablement attaqué et ses produits de destruction souillent le sel fondu; ce dernier inconvénient est évité quand on se sert d'un creuset de fer.

Pour avoir du cyanure de potassium pur, on épuise le contenu du creuset par l'alcool fort; à cet effet, on le pulvérise, on le maintient quelque temps à l'ébullition dans le liquide que l'on filtre bouillant dans un ballon fermé; le sel cristallise par refroidissement. On le sépare du liquide, on l'égoutte dans le ballon, à l'abri du contact de l'air qui l'altérerait, et on le conserve dans des vases bien clos. L'eau dissout le cyanure de potassium plus abondamment que l'alcool; elle ne doit cependant pas être

ée, la solution aqueuse de cyanure réagissant sur le é du fer précipité, pour régénérer du ferrocyanure de m (voy. *Ferrocyanure de potassium*).

vu que du cyanogène est éliminé pendant la décomposi- ferrocyanure par la chaleur; ce fait entraîne une perte que l'on évite quelquefois en calcinant un mélange de es de ferrocyanure sec avec 3 parties de carbonate de pur et un peu de charbon en poudre. Ce dernier réactif né à détruire le cyanate de potasse qui tend à prendre ce. On épuise, comme il a été dit plus haut, le produit par qui sépare le cyanure de potassium du charbon en excès. éviter la présence, dans le carbonate de potasse, de toute sulfate que le charbon réduirait à l'état de sulfure.

RÉPARATION PAR L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET LA POTASSE. — On sature ion alcoolique de potasse par un courant de vapeur d'acide cyanhy- oy. ce mot). Le sel, peu soluble dans l'alcool froid, se précipite sous d'une poudre cristalline qu'on essore à la trompe, qu'on lave à oid, qu'on essore de nouveau, et qu'on sèche à l'étuve à l'abri de rbonique de l'air. Cette méthode fournit facilement le sel pur.

F. — **Monosulfure de potassium.**

Équiv. : KS = 55. *P. mol.* : $K^2S^2 = 110 = K^2S$.

mposé cristallin, rougeâtre, fusible au rouge.

PRÉPARATION

AR LA POTASSE ET L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — Préparation analogue u monosulfure de sodium (voy. ce mot).

PAR LE SULFATE DE POTASSE ET LE CHARBON. — Le sulfate sse, chauffé avec du charbon, est réduit et passe à l'état de lfure de potassium :

$$SO^3,KO + 4C = KS + 4CO.$$

un creuset de charbon de cornue, bien couvert, on chauffe e un mélange de sulfate de potasse et de charbon, dans le de 3 parties du premier pour 1 partie du second, en por-

tant la température jusqu'au rouge vif. Le monosulfure qui se produit ainsi est impur et fortement souillé de produits oxygénés et polysulfurés.

Après refroidissement du vase maintenu clos, on reprend le contenu par l'eau ; on filtre, on évapore et on fait cristalliser.

798. Lorsque la réduction est opérée en présence d'un excès de charbon empêchant la fusion de la masse, le sulfure obtenu est impur, comme dans le cas précédent, mais se trouve dans un état de division extrême ; la propriété qu'il possède d'absorber l'oxygène de l'air, se trouve alors développée jusqu'au point de donner au mélange la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. Ce produit, qui constitue le *pyrophore de Gay-Lussac*, s'obtient de la manière suivante :

On fait un mélange intime de 20 grammes de sulfate de potasse *très finement* pulvérisé, et de 10 grammes de noir de fumée. On l'introduit dans une très petite cornue en grès réfractaire, au col de laquelle on adapte un tube à dégagement, recourbé deux fois et aboutissant sur une terrine pleine d'eau (fig. 234, § 491). La cornue étant disposée dans un fourneau à réverbère, on la chauffe au rouge pendant quelque temps ; l'oxyde de carbone formé se dégage. Lorsque ce gaz cesse de se produire, on enlève le bouchon portant le tube à dégagement, et on le remplace rapidement par un bouchon plein, fermant hermétiquement la cornue. On laisse refroidir. Si l'on vient ensuite à ouvrir la cornue et à projeter dans l'air son contenu pulvérulent, celui-ci brûle en produisant de nombreuses étincelles très brillantes.

Le noir de fumée est d'ordinaire très fortement chargé de matières organiques ; celles-ci engendrent, par calcination, des produits volatils qui, en se mélangeant à l'oxyde de carbone, ont l'inconvénient de soulever la masse et d'empêcher le contact intime des réactifs, lequel est indispensable. Il est donc nécessaire de soumettre le noir de fumée à la calcination avant de l'employer. On le chauffe au rouge dans un creuset bien fermé, ou mieux dans une cornue dont le col, incomplètement bouché, ne livre aux vapeurs qu'un passage étroit, et peut être fermé complètement lorsque la température a été portée au rouge, afin de laisser refroidir le produit à l'abri de l'air.

799. Foie de soufre. — Cette préparation, connue aussi sous nom de *sulfure de potasse*, est constituée surtout par un mélange en proportions variables de polysulfures et de sulfate de asse. Si la température à laquelle elle a été portée est peu vée et n'a pas dépassé 250°, elle contient aussi de l'hyposulfite potasse.

On mélange avec soin, dans un mortier, 20 grammes de fleur de ufre avec 40 grammes de carbonate de potasse sec, et on introit le tout dans une petite fiole à fond plat. On chauffe doucent sur un bain de sable ou en protégeant le matras par une le métallique. Peu à peu la masse entre en fusion et dégage gaz. On continue l'action ménagée de la chaleur jusqu'à cesion du dégagement gazeux. On élève alors un peu la température de manière à liquéfier complètement le produit. Ce point eint, on enlève le feu. Après refroidissement, on brise le matras on isole la masse fondue, qu'on conserve à l'abri de l'air.

Les réactions qui s'effectuent sont nombreuses; il suffira de rmuler la suivante pour indiquer la marche du phénomène :

$$4CO^2,KO + 16S = 4CO^2 + SO^3,KO + 3KS^5.$$

Il se forme également de l'oxyde de carbone qui se dégage avec nhydride carbonique.

G. — Azotate de potasse.

Équiv. : $AzKO^6$ ou $AzO^5,KO = 101 = AzKO^3 = P.\ mol.$

Synonymes : Nitre, salpêtre, sel de nitre, cristal minéral. — Sel anhydre et *dimorphe* : prismes rhomboïdaux droits (forme ordinaire) ou rhomboèdres. — *Densité* : 2,086. — *Point de fusion* : 327°; se solidifie par refroidissement en une masse fibreuse (cristal minéral). — *Décomposé* au rouge. — *Solubilité* rapidement croissante avec la température : 13 parties dans 100 parties d'eau à 0°; 85 parties à 50°; 246 parties à 100°; 335 parties à 115°,9.

801. Préparation par l'azotate de soude et le chlorure de potassium. — On met en réaction équivalents égaux d'azotate de soude et de chlorure de potassium, soit 85 parties du premier pour 74,5 parties du second.

On traite à l'ébullition, dans une capsule de porcelaine, l'azotate de soude par 3 fois son poids d'eau. La dissolution étant complète, la liqueur bouillante possède une densité voisine de 1,2; on y

projette le chlorure de potassium pulvérisé. Ce dernier disparaît aussitôt, mais un autre sel, le chlorure de sodiu sépare; celui-ci résulte d'une double décomposition eff entre l'azotate de soude et le chlorure de potassium, laquelle naissance à de l'azotate de potasse et à du chlorure de sodi

$$AzO^5,NaO + KCl = AzO^5,KO + NaCl.$$

Tous les sels précédents, sauf le chlorure de sodium qui pose partiellement, restent dans la liqueur. On évapore jus que la densité de la s bouillante atteigne 1,5, grossièrement jusqu'à v sation du tiers de l'e ployée. Le chlorure de continue à se précipit couvre la capsule et on donne pendant quelques tes : le sel solide se ras au fond du liquide li Sans laisser refroidir, cante ce dernier et on le chlorure de sodium entonnoir chaud, d douille a été fermée tampon de coton.

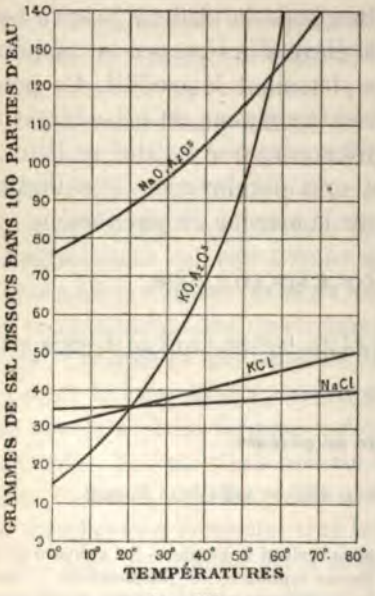


FIG. 283.

Solubilités relatives à la préparation de l'azotate de potasse.

Par refroidissement la liqueur décantée lais poser des cristaux d'a de potasse. On enlève mère, on égoutte les c et on les sèche à l'air à une douce température.

L'opération est basée sur les différences de solubilité qui tent entre le chlorure de sodium et les trois autres sels cité haut. La solubilité de ces derniers croît avec la tempé (fig. 283), mais d'une manière particulièrement rapide po deux azotates. Au contraire, le chlorure de sodium a sensibl la même solubilité à chaud et à froid (35 grammes à 0° et 42 mes à 100°); il en résulte que dans les liqueurs concent

ıdes, ce sel joue par rapport aux trois autres le rôle de posé insoluble et se précipite. Quand on évapore une liqueur en est saturée, il se dépose en quantité proportionnée à celle l'eau qui le dissolvait et qui a été volatilisée, tandis que otate de potasse, dont la solubilité est énorme à chaud, e dans la liqueur tant que celle-ci n'a pas atteint la saturation. 'eau mère évaporée donne un nouveau dépôt de chlorure de ium, puis, par refroidissement, de l'azotate de potasse.

'azotate de potasse de première cristallisation est fortement illé de chlorure de sodium, la liqueur au sein de laquelle il a tallisé étant saturée de ce dernier; il contient de plus diverses uretés, variables avec l'état des matières premières employées. le dissout à l'ébullition dans une petite quantité d'eau, de fa- à produire une solution de densité 1,5, qu'on soumet à la tallisation troublée (§ 306). On essore à la trompe la bouillie talline obtenue, on lave rapidement l'azotate avec de l'eau illée bien froide qui entraîne l'eau mère, puis on l'essore de ıveau. La poudre cristalline mise en solution dans l'eau bouil- te, de manière à former une liqueur marquant à l'ébullition 4 au densimètre, fournit de l'azotate de potasse en beaux taux. Ces derniers sont séparés, égouttés et séchés. Pour avoir otate de potasse tout à fait pur, il est nécessaire de multiplier cristallisations troublées et les lavages à la trompe avec de l'eau illée froide.

2. Essai. — L'azotate de potasse pur, employé comme réactif, doit satis- aux essais suivants. La solution diluée ne précipite ni par l'azotate d'ar- (*chlore*), ni par l'azotate de baryte (*acide sulfurique*), ni par le carbo- de soude (*terres*); elle ne se colore pas par les sulfures alcalins (*mé- e*).

II. — Hypochlorite de potasse.

3. La solution de ce composé mélangé de chlorure de potassium consti- autrefois l'*Eau de Javel*. Cette préparation est depuis longtemps formée composés sodiques correspondants (voy. *Hypochlorite de soude*).

I. — Chlorate de potasse.

Équiv. : $KClO^6$ ou $KO,ClO^5 = 122,5 = KClO^3 = P.\ mol.$

Synonyme : Sel de Berthollet. — *Sel* anhydre, en cristaux tabulaires dérivés d'un

prisme rhomboïdal oblique, inaltérable à l'air, découvert par Berthollet en 1786. — *Densité :* 2,326. — *Point de fusion :* 334°; décomposable un peu au-dessus, vers 356°. — *Solubilité :* 3,3 parties dans 100 parties d'eau à 0°; 6,03 parties à 15°; 8,6 parties à 20°; 60,24 parties à 104°,7.

PRÉPARATION

805. Par la potasse et le chlore. — L'appareil se compose d'un vase producteur de chlore suivi d'un flacon laveur (§ 644, fig. 266); le tube à dégagement adapté au flacon laveur est relié par un caoutchouc à un tube coudé, lequel se termine par une partie de 15 ou 20 millimètres de diamètre, soudée à la lampe (fig. 284).

Fig. 284.
Préparation du chlorate de potasse.

Dans un matras à col large, on place de la lessive potasse, de densité 1,45 (45° Baumé), c'est-à-dire une solution de potasse caustique renfermant 41 pour 100 de son poids d'hydrate alcalin. On chauffe vers 50° et, faisant pénétrer jusqu'au fond du matras le tube large de l'appareil précédent, on dirige un courant de chlore dans la potasse. L'oxyde de potassium se transforme en chlorure; il met en liberté de l'oxygène qui oxyde le chlore en donnant de l'acide chlorique et par suite du chlorate de potasse. Pour engendrer un équivalent de chlorate, il y a donc production d'autant d'équivalents de chlorure que l'acide chlorique renferme d'équivalents d'oxygène, c'est-à-dire 5 (Berthollet) :

$$6\,KO,HO + 6\,Cl = 5\,KCl + ClO^5,KO + 6\,HO.$$

Cette réaction entraîne ainsi l'emploi de 6 équivalents de potasse pour produire 1 équivalent seulement de chlorate de potasse. Ce dernier sel étant peu soluble, même à 50°, se dépose immédiatement et tend à obstruer le tube d'arrivée du chlore. C'est pour cette raison que ce tube a été pris très large. On continue le courant de chlore tant que le gaz est absorbé.

La réaction précédente est d'ailleurs accompagnée d'une autre qui donne naissance à de l'hypochlorite de potasse :

$$2\,KO,HO + 2\,Cl = KCl + ClO,KO + 2\,HO.$$

orsque l'absorption cesse de se faire, on porte le mélange à
ullition; l'hypochlorite se détruit à cette température en
nant du chlorate et du chlorure de potassium :

$$3\,ClO,KO = 2\,KCl + ClO^5,KO.$$

En même temps les sels précipités se sont redissous. Par refroi-
sement, le chlorate de potasse se dépose de nouveau en lamelles,
dis que le chlorure de potassium, sel beaucoup plus soluble à
id, reste pour la plus grande partie dans la liqueur.

On égoutte les cristaux, on les essore, on les lave rapidement
c un peu d'eau froide, puis on les purifie en les dissolvant
s le moins possible d'eau bouillante et en les laissant cristal-
r par refroidissement. On obtient des cristaux très nets en
centrant la liqueur bouillante jusqu'à la densité 1,18.

Les cristaux sont enfin desséchés à l'étuve vers 60°.

La teinte rose que prend souvent la liqueur alcaline dans
te opération, est due à des traces de sel de manganèse que
gaz entraîne; celles-ci se trouvent oxydées par le chlore dans
liqueur alcaline et changées en permanganate de potasse.

Vers la fin de cette préparation, l'absorption du chlore ne se fait
avec lenteur, et une notable proportion du gaz, s'échappant
s l'atmosphère, incommode l'opérateur. Si l'on n'opère pas
s un local suffisamment ventilé, il est avantageux, pour se
barrasser du chlore qui n'a pas été absorbé, de laisser droite
rticale la partie étroite du tube qui amène le gaz dans la
ueur alcaline, et de fermer le matras par un bouchon percé de
rous : le premier trou livre passage au tube adducteur du
ore, tandis que le second porte un tube à dégagement qui con-
t le gaz échappé à la réaction, soit dans un flacon laveur con-
ant de la lessive de soude diluée, soit au dehors de la pièce.

Le tube large indiqué plus haut, peut d'ailleurs être remplacé
un petit entonnoir que l'on fixe par sa douille, à l'extrémité du
e adducteur, au moyen d'un caoutchouc (voy. fig. 282, §777),
dont la partie évasée plonge seule dans la liqueur alcaline.

806. Par le chlore, la chaux et le chlorure de potassium. — Ce pro-
é est plus économique que le précédent : c'est celui qu'emploie l'in-
trie.

n prend 100 grammes de chaux vive, on l'imbibe d'eau peu à peu, de ma-

nière à provoquer son extinction (voy. *Hydrate de chaux*), puis on dans 1 litre d'eau l'hydrate pulvérulent obtenu. On introduit dans un le lait de chaux ainsi préparé, dont la densité est voisine de 1,040, p y fait passer, au moyen d'un tube vertical plongeant jusqu'au fond du un courant de chlore gazeux, lavé à l'eau (§ 644). Le chlore est absorbé; d'abord de l'hypochlorite de chaux et du chlorure de calcium :

$$2CaO,HO + 2Cl = CaCl + ClO,CaO + 2HO;$$

puis, sous l'influence de la chaleur produite, l'hypochlorite de chaux instable aux températures supérieures à la température ordinaire, fou chlorure de calcium et du chlorate de chaux :

$$3ClO,CaO = 2CaCl + ClO^5,CaO.$$

Il est nécessaire d'agiter de temps en temps, pour remettre en sus dans le liquide la chaux qui tend à se déposer.

Quand le chlore cesse de s'absorber, on arrête son arrivée, on p liquide à l'ébullition et on le filtre. La liqueur claire, qui a une densité de 1,14, est alors chauffée dans une capsule de porcelaine et addi de 30 grammes de chlorure de potassium cristallisé. Par double décomp entre le chlorate de chaux et le chlorure de potassium, il se forme du c de potasse et du chlorure de calcium. On évapore le mélange jusqu'à bouillant, il marque 1,28 au densimètre; on couvre la capsule et on cristalliser par refroidissement. L'eau-mère, décantée et concentrée j la densité 1,35, fournit de nouveaux cristaux. Le chlorate de potasse lise seul; le chlorure de calcium est extrêmement soluble dans l'e reste dans l'eau-mère.

Le chlorate brut, égoutté et essoré, est lavé très rapidement à la t avec de l'eau froide, laquelle entraîne l'eau-mère chargée de chlor calcium qui souille les cristaux.

On le dissout dans l'eau bouillante; on ajoute à la liqueur, jusqu'à tion de précipitation, une solution de carbonate de potasse qui sép chaux, le fer et d'autres impuretés; enfin on filtre et on fait crist comme il a été dit (§ 805).

J. — Carbonate de potasse.

Équiv. : CKO^3 ou $CO^2,KO = 69$.

P. mol. : $C^2K^2O^6$ ou $C^2O^4,2KO = 138 = GK^2O^3$.

807. *Synonymes :* Sel de tartre ; alcali végétal fixe. — *Composé* solide, incolore, à et à réaction alcalines, de densité 2,267, fusible vers 1200°, légèrement vol rouge blanc. — *Cristallise* principalement en prismes rhomboïdaux obliques tenant 3 équivalents d'eau de cristallisation, pour 1 molécule de sel. — *Déliqu* forme à l'air humide une solution sirupeuse, l'*huile de tartre par défaillan* *Très soluble* dans l'eau : 89,4 parties dans 100 parties d'eau à 0° ; 112 parties à 167 parties à 100° ; 205,1 parties à 135°.

PRÉPARATION

808. Par le tartrate acide de potasse. — On introduit du tartrate acide potasse ou crème de tartre dans un creuset couvert, que l'on chauffe ite au fourneau à réverbère. Le sel à acide organique se détruit en don- des produits volatils qui s'échappent, ainsi qu'un mélange de charbon carbonate de potasse qui reste dans le creuset. Tout dégagement de va- ayant cessé et la masse tout entière ayant été portée au rouge pen- quelques minutes, on laisse refroidir. On reprend par l'eau le contenu reuset : le carbonate de potasse se dissout. On filtre. Le charbon reste sur tre, et on obtient une liqueur qui est incolore si la décomposition de la ère organique a été complète. On lave le charbon à l'eau, puis les li- rs de lavage ayant été réunies à la solution saline, on évapore le tout u'à siccité dans une capsule de porcelaine, en ayant soin de ne pas fer vers la fin au delà de 150°, afin d'éviter l'attaque trop prononcée silicates de la capsule. Le produit, refroidi à l'abri de l'air, est du car- te de potasse sec; on le conserve dans des flacons bien bouchés. Il est rable de terminer l'évaporation dans une capsule d'argent.

809. Pour avoir du carbonate de potasse cristallisé, on évapore la solution u'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface, puis on couvre la capsule l'abandonne au refroidissement. Les cristaux qui se déposent sont plus x quand la liqueur contient une petite quantité d'alcali libre. On les égoutte, s sèche en les maintenant pendant quelque temps dans l'atmosphère cloche desséchée par l'acide sulfurique. Ces cristaux, $C^2O^4,2KO+3HO$, nt 1 équivalent d'eau à 100°, en s'effleurissant. Les eaux-mères retien- une grande partie des impuretés de la crème de tartre.

crème de tartre est, en effet, un sel qu'il est difficile d'obtenir pur, à de sa très faible solubilité, même à chaud; aussi remplace-t-on fré- ment, dans la préparation du carbonate de potasse, la crème de tartre autres sels de potassium à acide organique, l'oxalate principalement 2).

0. Par le tartrate acide de potasse et l'azotate de potasse. — eu de décomposer par la chaleur l'acide tartrique de la crème de tartre, ut brûler cet acide organique au moyen d'un sel de potasse dont e, en se décomposant, fournit à la combustion une quantité d'oxygène ante, au moyen de l'azotate de potasse par exemple; on obtient ainsi, à de carbonate, le potassium des deux sels.

mélange intimement 2 parties de crème de tartre finement pulvérisée, 1 partie de salpêtre en poudre, et on projette ce mélange, par petites ons, dans une marmite de fonte, bien décapée et chauffée au rouge Une déflagration se produit. L'azote se dégage, soit à l'état d'azote oit à l'état de composé oxygéné. On n'ajoute une nouvelle quantité réagissants qu'après que l'action vive, produite par la précédente

est calmée. On chauffe ensuite plus fortement, afin d'achever la réacti
Celle-ci est terminée lorsqu'une prise d'essai donne avec l'eau une solu
incolore après filtration. On laisse refroidir, puis on reprend par l'eau
on termine l'opération comme il a été dit plus haut (§ 808 et § 809).

811. Le mélange calciné, tel qu'on l'obtient dans la préparation précéd
est noir. Il est employé parfois dans les laboratoires comme fondant r
ducteur, et désigné sous le nom de *flux noir*. Ses propriétés réductrices
vent être attribuées au charbon divisé qu'il contient. La présence de ce ch
est due à ce que la proportion d'azotate de potasse employée est faibl
En opérant de même avec une plus forte quantité d'azotate de potas
arrive à brûler tout le charbon, mais le mélange retient alors un
d'azotate qui ne permet pas de l'employer pour la préparation du carb
La masse incolore, obtenue par déflagration de 1 partie de crè
tartre avec 2 parties d'azotate de potasse, est le *flux blanc*, qu'on e
comme fondant, mais qui n'exerce pas d'action réductrice. On re
souvent le flux blanc par un mélange de 13 parties de carbonate de p
avec 10 parties de carbonate de soude, lequel possède une fusibilit
grande que celle des deux carbonates isolés. Le même fondant pe
encore obtenu par déflagration de 20 parties de crème de tartre avec 9
d'azotate de soude.

812. Par l'oxalate de potasse. — Comme on l'a vu (§ 809), la
avec laquelle ce sel est purifié, le fait préférer souvent au tartrate
de potasse pour la préparation du carbonate. Sous l'influence de l
leur, il se détruit, comme tous les sels organiques, en laissant un
de carbonate. Ce résidu est repris par l'eau et traité comme il a é
(§ 808 et § 809).

813. Par le bicarbonate de potasse. — La solubilité relativement
du bicarbonate de potasse permet d'obtenir ce sel en cristaux assez pu
suffit de le chauffer un peu au-dessus de 100°, dans une capsule de porce
ou d'argent, pour qu'il perde la moitié de l'acide carbonique qu'il renf
et se change en carbonate de potasse ordinaire.

814. Essai. — Le carbonate de potasse pur, destiné à l'analyse, donne a
dissolution dans l'eau et sursaturation par l'acide azotique pur et dilué,
liqueur présentant les mêmes caractères que ceux indiqués pour le carbon
de soude pur (§ 842).

K. — Sulfocarbonate de potasse.

Équiv. : CKS^3 ou $CS^2,KS = 93$.

P. mol. = $C^2K^2S^6$ ou $C^2S^4,2KS = 186 = \mathrm{G}K^2S^3$.

815. Préparation par le monosulfure de potassium et le sulfu

CARBONE. — On met dans un flacon bouché, assez résistant, une solution concentrée de sulfure de potassium et du sulfure de carbone; ce dernier doit être ajouté en quantité un peu supérieure à 1 équivalent pour 1 équivalent de sulfure alcalin. On agite vivement et l'on plonge le flacon fermé dans de l'eau bouillante (50°). Sous l'influence de la chaleur et de l'agitation, le sulfure de carbone se dissout. On laisse déposer et on décante la liqueur aqueuse de l'excès de sulfure de carbone. Le sulfure alcalin est alors changé en sulfocarbonate alcalin (Dumas) :

$$CS^2 + KS = CS^3,KS.$$

La solution de sulfocarbonate précipite en rouge l'acétate de plomb, en brun le sulfate de cuivre, en jaune sale le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent. Elle donne avec le chlorure de baryum un précipité cristallin de sulfocarbonate de baryte. Distillée avec de l'acide acétique et de l'acétate de plomb, elle donne un résidu noir de sulfure de plomb ainsi que du sulfure de carbone que l'on condense dans un récipient bien refroidi.

2.

SODIUM

Équiv. : Na = 23 = *P. atom.*

A. — Hydrate de soude.

Équiv. : $NaHO^2$ ou NaO,HO = 40 = *P. mol.*

816. *Synonymes :* Hydrate d'oxyde de sodium, soude caustique. — *Composé incolore*, opaque, à cassure fibreuse, caustique, déliquescent, doué de propriétés alcalines extrêmement prononcées. — *Densité :* 2,13. — *Fusible* au rouge. — *Volatil* au rouge blanc (moins volatil que la potasse). — *Soluble* avec dégagement de chaleur dans les 2/3 de son poids d'eau froide. — Forme à basse température un *hydrate* $NaHO^2 + 7HO$, cristallisable en tables dérivées d'un prisme rhomboïdal oblique, et fusible à 6° en une liqueur de densité 1,405.

PRÉPARATION

817. Soude a la chaux. — On traite 150 grammes (3 parties) de carbonate de soude cristallisé, dissous dans 750 centimètres cubes d'eau (15 parties), par un lait de chaux préparé avec 50 grammes de chaux vive (1 partie) et 150 centimètres cubes d'eau (3 parties). On opère à chaud, exactement comme il a été dit pour la préparation de la potasse (voy. § 779). Les diverses circonstances de l'opération sont identiques. La soude hydratée

fondue se coule en plaques et se conserve comme la po caustique.

On peut également l'employer sous forme de solutions aque Une solution de ce genre, marquant 1,332 au densimètre Baumé), constitue la *lessive des savonniers*.

La soude à la chaux est d'ordinaire plus pure que la pot la chaux, le carbonate de soude pouvant être purifié par cri sation plus facilement que le carbonate de potasse. Tou même en employant pour la préparer du carbonate de pur, la soude à la chaux contient toujours les impuretés tées par la chaux elle-même.

818. Densité des dissolutions de soude caustique. — Le tableau (H. Schiff et Gerlach) indique les densités que présentent à 15°, des tions aqueuses contenant un poids donné, soit de soude hydratée NaO, de soude anhydre NaO.

Poids de NaO ou de NaO,HO contenu dans 100 parties.	DENSITÉ de la dissolution contenant le poids indiqué ci-contre		Poids de NaO ou de NaO,HO contenu dans 100 parties.	DENSITÉ de la dissolution contenant le poids indiqué ci-contre		Poids de NaO ou de NaO,HO contenu dans 100 parties.	DENSI de la diss conten le poids i ci-con	
	de NaO	de NaO,HO		de NaO	de NaO,HO		de NaO	
1	1,015	1,012	21	1,300	1,236	41	1,570	
2	1,020	1,023	22	1,315	1,247	42	1,583	
3	1,043	1,035	23	1,329	1,258	43	1,597	
4	1,058	1,046	24	1,341	1,269	44	1,610	
5	1,074	1,059	25	1,355	1,279	45	1,623	
6	1,089	1,070	26	1,369	1,290	46	1,637	
7	1,104	1,081	27	1,381	1,300	47	1,650	
8	1,119	1,092	28	1,395	1,310	48	1,663	
9	1,132	1,103	29	1,410	1,321	49	1,678	
10	1,145	1,115	30	1,422	1,332	50	1,690	
11	1,160	1,126	31	1,438	1,343	51	1,705	
12	1,175	1,137	32	1,450	1,351	52	1,719	
13	1,190	1,148	33	1,462	1,363	53	1,730	
14	1,203	1,159	34	1,475	1,374	54	1,745	
15	1,219	1,170	35	1,488	1,384	55	1,760	
16	1,233	1,181	36	1,500	1,395	56	1,770	
17	1,245	1,192	37	1,515	1,405	57	1,785	
18	1,258	1,202	38	1,530	1,415	58	1,800	
19	1,270	1,213	39	1,543	1,426	59	1,815	
20	1,280	1,225	40	1,558	1,437	60	1,830	

819. Soude a l'alcool. — La purification de la soude par dissolutio l'alcool et évaporation, se pratique exactement comme celle de la (§ 781). Le produit ainsi obtenu donne lieu, quant à son degré de

des observations identiques à celles qui ont été faites pour la potasse à l'cool.

820. SOUDE PURE. — La décomposition du sulfate de soude pur par l'hyate de baryte, opérée comme il a été dit pour la préparation de la potasse re (§ 782), fournit de la soude pure. Toutefois, les quantités de sulfate de de cristallisé et d'hydrate de baryte cristallisé, qui donnent lieu à la réac-, sont sensiblement égales entre elles.

821. ESSAI DE LA SOUDE PURE. — La soude pure doit satisfaire aux essais diqués pour la potasse (§ 783).

B. — Monosulfure de sodium.

Équiv. : NaS = 39. *P. mol.* : $Na^2S^2 = 78 = Na^2S$.

822. *Synonymes* : Sulfhydrate de soude, protosulfure de sodium. — *Sel* cristallisant l'ordinaire avec 9 *équivalents d'eau*, sous des formes dérivées d'un prisme rhombïdal droit. — *Densité* : 2,491.

I. — PRÉPARATION

823. PAR LE SULFATE DE SOUDE ET LE CHARBON. — Le sulfate soude est réduit au rouge par le charbon, en formant du monolfure de sodium et en dégageant un mélange d'anhydride carique et d'oxyde de carbone :

$$SO^3,NaO + 2C = NaS + 2CO^2;$$
$$SO^3,NaO + 4C = NaS + 4CO.$$

On dessèche le sulfate de soude cristallisé, en le chauffant aus de 100° dans une capsule de porcelaine et en l'agitant. rsqu'il cesse d'émettre de la vapeur d'eau, on pèse 60 grammes sel sec, lesquels proviennent de la dessiccation de 136 grammes viron de sel hydraté, on les pulvérise et on les mélange intimeent avec 70 grammes de charbon pulvérisé. On introduit le tout ns une cornue de grès, dont le col est muni d'un tube à dégageent fixé au moyen d'un bouchon percé. On dispose la cornue ns un fourneau à réverbère, en faisant plonger l'extrémité du be à dégagement dans un vase plein d'eau. On chauffe au rouge

tant qu'il se produit des gaz. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on enlève le bouchon percé qui fixe le tube dans le col de la cornue et on le remplace rapidement par un bouchon plein. On laisse alors la cornue se refroidir à l'abri de toute rentrée d'air, au contact duquel son contenu s'oxyderait à chaud avec ignition. Le refroidissement étant complet, on brise la cornue, on recueille le produit, on l'épuise par l'eau chaude, en ayant soin d'employer le moins possible de liquide et d'opérer sans exposer trop largement les liqueurs à l'action de l'air. La solution primitive et les eaux de lavage du charbon étant réunies, on les évapore rapidement dans un matras, de manière que la vapeur émise en abondance empêche les rentrées d'air dans l'appareil. La liqueur concentrée abandonne par le refroidissement des cristaux volumineux de sel à 9 équivalents d'eau. On égoutte ces derniers à l'abri de l'air, en renversant le matras au-dessus d'un vase dont il ferme l'orifice, puis on conserve les cristaux dans un flacon bien clos.

Quand on opère ainsi, la solution est toujours colorée en jaune par un peu de polysulfure de sodium; celui-ci reste pour la plus grande partie dans les eaux-mères.

La quantité de charbon indiquée ci-dessus est beaucoup plus considérable que celle qui correspond à la théorie. Cet excès de charbon a pour but de solidifier la masse et d'empêcher le sulfure de sodium fondu de se mettre en contact avec les parois de la cornue. Ce sel attaque, en effet, très rapidement les silicates qui forment cette cornue, en produisant du silicate de soude fusible.

Les solutions de monosulfure de sodium corrodent énergiquement la peau qu'elles dissolvent. Elles dissolvent également la substance de la laine et percent ainsi les vêtements.

824. Par l'hydrate de soude et l'hydrogène sulfuré. — On opère avec de la lessive de soude caustique, de densité 1,453 (45° Baumé), qui contient environ 42 centièmes de son poids d'hydrate de soude. On prend 10 volumes de cette lessive, on les étend de 20 volumes d'eau et on introduit le tout dans un flacon. A l'moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond de ce dernier, on dirige ensuite dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, aussi longtemps que ce gaz se trouve absorbé, c'est-à-dire aussi long

ue le vide se fait dans le flacon débarrassé du tube, bouché
Il se forme ainsi du sulfhydrate de sulfure de sodium et
:

$$NaO,HO + 2HS = NaS,HS + 2HO.$$

queur retient en outre en dissolution un excès notable
gène sulfuré. On mélange à cette liqueur 11 volumes de
e soude de même densité 1,453. Le sulfhydrate de sulfure
ır l'hydrate alcalin pour donner du monosulfure :

$$NaO,HO + NaS,HS = 2NaS + 2HO.$$

ès la formule précédente, les quantités de soude qui
nt ainsi l'une à l'état de liberté, l'autre après avoir été
mée en sulfhydrate de sulfure, devraient être égales. En
, il vaut mieux, comme on l'a prescrit plus haut, faire
ir la soude libre en quantité un peu supérieure, afin
ıer l'hydrogène sulfuré dont un excès notable se trouve
ar la dissolution de sulfhydrate de sulfure, lorsque la sa-
a été régulièrement pratiquée (M. Damoiseau).
élange étant opéré, on l'abandonne à lui-même et il ne
s à se solidifier en grande partie par le dépôt de cristaux
valents d'eau.
l on mesure inexactement les volumes ci-dessus indiqués,
ıd la saturation du sulfhydrate de sulfure n'a pas été
e, il arrive que le mélange refroidi ne cristallise pas, soit
nferme trop peu de monosulfure, soit qu'il forme une
on sursaturée. Dans ce dernier cas, on provoque la
ation en touchant la liqueur avec un cristal de mono-

u'on fait passer lentement du gaz sulfhydrique dans une
concentrée de soude, il se dépose bientôt des cristaux de
fure de sodium à 6 équivalents d'eau, lesquels sont fort
ıbles dans la lessive de soude qui les baigne. Si cependant
te sur l'action de l'hydrogène sulfuré, ces cristaux se
t peu à peu, à mesure que la soude caustique disparaît, en
à 9 équivalents d'eau, lesquels se trouvent souillés
e ou de sulfhydrate de sulfure, suivant la phase de
ion dans laquelle on les recueille. Finalement, en con-

tinuant toujours le courant de gaz, les seconds cristaux se dissolvent comme les premiers, le monosulfure passant à l'état de sulfhydrate de sulfure. Ce mode opératoire est dès lors défectueux.

II. — PROPRIÉTÉS

825. ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — Le monosulfure de sodium en solution dans l'eau absorbe l'hydrogène sulfuré et se change en sulfhydrate de sulfure de sodium, ainsi qu'il vient d'être dit (§ 824).

826. ACTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE. — On place dans un vase cylindrique allongé, tel qu'une éprouvette à pied, une solution de monosulfure de sodium et, au moyen d'un tube vertical plongeant jusqu'au fond de l'éprouvette, on dirige dans la liqueur un courant de gaz carbonique ; celui-ci décompose peu à peu le sulfure et forme du carbonate de soude, puis du bicarbonate de soude peu soluble, en dégageant de l'hydrogène sulfuré dont on reconnaît la présence dans les gaz qui s'échappent de l'éprouvette : ces gaz noircissent, en effet, le papier imprégné d'acétate de plomb.

Si, d'autre part, on dirige de même de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution concentrée et froide de carbonate de soude, la liqueur s'échauffe, et il se précipite du bicarbonate de soude ; en même temps il se fait du sulfhydrate de sulfure alcalin. Cette action étant inverse de la précédente, les deux phénomènes se limitent et restent tous deux incomplets.

827. ACTION SUR LES SELS MÉTALLIQUES. — Le monosulfure de sodium précipite les sels des métaux proprement dits, en formant des composés de couleurs souvent caractéristiques (voy. *Analyse*). Dans les sels qui ne fournissent pas un excès d'acide, cette réaction s'effectue sans dégagement gazeux, autrement dit sans effervescence ; ce fait distingue le monosulfure du sulfhydrate de sulfure (§ 830). Le sulfate et le chlorure de manganèse se prêtent bien à l'expérience.

828. ACTION DE L'OXYGÈNE. — Dans une solution de monosulfure de sodium, incolore et chauffée vers 80°, on fait passer un courant d'air au moyen d'un tube plongeant dans le liquide. Le sulfure s'oxyde rapidement, la liqueur se charge de polysulfure et se colore en jaune de plus en plus foncé :

$$2KS + O + HO = KS^2 + KO,HO.$$

La présence du polysulfure est rendue manifeste quand on ajoute de l'acide

lurique dilué à une portion de la liqueur : il se dégage de l'hydrogène furé et du soufre se dépose :

$$KS^2 + SO^3,HO = SO^3,KO + HS + S;$$

dis qu'avec le monosulfure primitif, il y a dégagement d'hydrogène sul-é, mais non dépôt de soufre :

$$KS + SO^3,HO = SO^3,KO + HS.$$

i l'on pousse plus loin l'oxydation par l'air, la coloration, après avoir atteint maximum, diminue et même disparaît, le polysulfure étant changé en osulfite :

$$KS^2 + 3O = S^2O^2,KO.$$

e dernier est caractérisé par ce fait que sous l'action de l'acide chlor-rique dilué et chaud, il fournit de l'anhydride sulfureux et un dépôt de fre :

$$S^2O^2,KO + HCl = KCl + SO^2 + S + HO.$$

C. — Sulfhydrate de sulfure de sodium.

Équiv. : $NaHS^2$ ou $NaS,HS = 56 = NaHS = P.\ mol.$

329. Préparation par la soude caustique et l'hydrogène furé. — Pour obtenir ce composé, qui n'est connu qu'à l'état dissolution, on fait passer jusqu'à refus de l'hydrogène sulfuré ıs une solution refroidie de soude caustique, ainsi que cela a indiqué pour la première partie de la préparation du mono-fure de sodium (§ 824).

330. Action des sels métalliques. — Les réactions des sulfhy-tes de sulfures sur les sels des métaux proprement dits, èrent de celles des sulfures (§ 827). Le fait le plus caracté-ique est fourni par les sels de certains métaux tels que le nganèse : même en liqueurs neutres, la production de sul-e métallique est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène furé :

$$NaS,HS + MnCl = NaCl + MnS + HS,$$

qui n'a pas lieu avec les monosulfures.

D. — Hypochlorite de soude.

Équiv. : $NaClO^2$ ou $NaO,ClO = 74,5 = NaClO = P.\ mol.$

I. — PRÉPARATION

831. Par le chlore et la soude caustique. — Les hypochlorites purs s'obtiennent en combinant directement l'acide hypochloreux pur avec les alcalis. Ils présentent, au point de vue pratique, un intérêt moindre que les mélanges d'hypochlorite et de chlorure que fournissent les méthodes suivantes.

On prépare une solution aqueuse à 5 ou 6 pour 100 d'hydrate de soude, on la place dans un vase de forme élevée, une éprouvette à pied par exemple, et on y fait passer lentement du chlore gazeux que l'on conduit jusqu'au fond au moyen d'un tube. Le chlore agit sur l'hydrate alcalin, et engendre un mélange d'hypochlorite et de chlorure :

$$2\,NaO,HO + 2\,Cl = ClO,NaO + NaCl + 2\,HO.$$

La chaleur ayant la propriété de détruire l'hypochlorite et de le transformer en chlorure et en chlorate,

$$3\,NaO,ClO = NaO,ClO^5 + 2\,NaCl,$$

il est indispensable de refroidir le liquide en plongeant dans l'eau froide le vase qui le renferme.

Il ne faut pas faire passer une quantité de chlore suffisante pour réagir sur la totalité de la soude, un excès de chlore provoquant la destruction rapide du produit, avec formation de chlorate et même avec dégagement d'oxygène. On doit donc toujours laisser un petit excès de soude libre dans le mélange ; on retarde ainsi la décomposition de l'hypochlorite.

L'*eau de Javel ordinaire* du commerce, qui est aujourd'hui une solution d'hypochlorite de soude et non plus de potasse, comme autrefois, marque 1,058 au densimètre (8° Baumé). On l'obtient d'ordinaire avec du carbonate de soude, et non avec de la soude caustique. La réaction est la même, le gaz carbonique se dégageant lors de l'action du chlore. Elle contient toujours peu de bicarbonate de soude.

En faisant usage de lessive de soude bien caustique et plus concentrée que celle employée plus haut, on obtient de l'*eau de Javel concentrée*, dont la préparation ne présente rien de particulier, si ce n'est qu'il est nécessaire de refroidir très soigneusement les liqueurs pendant l'action du chlore.

832. PAR L'HYPOCHLORITE DE CHAUX ET LE CARBONATE DE SOUDE. — Cette préparation est celle de la *liqueur de Labarraque*. On délaye 50 grammes de chlorure de chaux dans 1500 grammes d'eau; pour cela, on triture le chlorure dans un mortier de porcelaine avec un peu d'eau, de manière à former une bouillie épaisse et homogène; on ajoute peu à peu de nouvelles quantités d'eau, en maintenant par la trituration l'homogénéité du mélange. Une bouillie très claire étant obtenue, on la laisse déposer, on décante le liquide dans un vase de 3 litres environ, et on délaye le résidu dans une nouvelle quantité d'eau que l'on décante ensuite. Après un troisième lavage semblable, on réunit les liqueurs. D'autre part, on fait une solution de 100 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 750 grammes d'eau, on ajoute cette liqueur à la première. On agite. Les sels du chlorure de chaux donnent lieu, avec le carbonate de soude, à des doubles décompositions; il se précipite du carbonate de chaux, et la liqueur retient en dissolution un mélange d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium :

$$ClO,CaO + CaCl + 2CO^2,NaO = ClO,NaO + NaCl + 2CO^2,CaO.$$

On filtre. En variant la proportion d'eau, on obtient de l'hypochlorite plus ou moins concentré.

II. — PROPRIÉTÉS

833. On peut, avec les solutions d'hypochlorite impur, réaliser les expériences relatives à la décoloration des couleurs organiques et à la destruction de l'hydrogène sulfuré, qui ont été indiquées à propos du chlore (§ 661). Ces dissolutions sont, en effet, caractérisées par la facilité avec laquelle elles dégagent du chlore sous l'influence des acides, même les plus faibles :

$$NaO,ClO + NaCl + 2SO^3,HO = 2SO^3,NaO + Cl^2 + 2HO.$$

L'eau de Javel ordinaire (§ 831) fournit ainsi environ deux fois son volume de chlore.

E. — Azotite de soude.

Équiv. : $AzNaO^4$ ou $AzO^3,NaO = 69 = AzNaO^2 = P.\ mol.$

834. *Sel incolore*, déliquescent, cristallisé en beaux rhomboèdres transparents. — *Solubilité* considérable dans l'eau, presque nulle dans l'alcool froid.

835. Préparation par l'azotate de soude et le plomb. — On introduit 50 grammes d'azotate de soude et 60 grammes de plomb métallique dans un creuset, que l'on chauffe ensuite jusqu'à provoquer la fusion des deux corps. Le plomb s'oxyde alors aux dépens de l'azotate qu'il réduit à l'état d'azotite (Hampe) :

$$AzO^5,NaO + 2Pb = AzO^3,NaO + 2PbO.$$

On maintient quelque temps les deux corps fondus en contact, en agitant fréquemment mais en évitant de chauffer trop fortement. On laisse refroidir. La masse saline est reprise par l'eau et la liqueur décantée est soumise, jusqu'à refus, à l'action d'un courant de gaz carbonique. La soude libre, mise en liberté par l'action de l'oxyde de plomb sur le sel de soude, se change en carbonate; quant au plomb, il se précipite. On filtre, on évapore jusqu'à pellicule. Par refroidissement, de l'azotate de soude non décomposé se sépare. On décante l'eau-mère, on l'évapore à siccité au bain-marie, on pulvérise le résidu et on le traite par l'alcool concentré et bouillant. Après avoir laissé déposer la liqueur alcoolique chaude, on la décante, et on la distille au bain-marie dans un appareil composé d'un ballon et d'un réfrigérant de Liebig (fig. 142, § 226). Le résidu constitue, après dessiccation à l'air à 100°, une masse blanche d'azotite de soude.

F. — Carbonate de soude.

Équiv. : $CNaO^3$ ou $CO^2,NaO = 106$.

P. mol. $= C^2Na^2O^6$ ou $C^2O^4,2NaO = 212 = GNa^2O^3$.

836. Sel anhydre. — Amorphe, incolore. — *Densité :* 2,509. — *Fusible* au rouge sombre. — Se combine à l'eau avec élévation de température.

Sel a 10 équivalents d'eau : $CO^2,NaO + 10HO$. — C'est le sel ordinaire. — *Synonyme :* Cristaux de soude. — *Prismes rhomboïdaux obliques*, incolores, efflorescents à la température ordinaire en donnant un sel à 5 équivalents d'eau, $CO^2,NaO + 5HO$. — *Densité :* 1,463. — *Fusible* à 34°,5 dans son eau de cristallisation. — *Soluble* dans l'eau avec abaissement de température; maximum de solubilité à la température de fusion des cristaux; 100 parties d'eau dissolvent 21,33 parties de sel cristallisé à 0°; 63,20 parties à 15°; 273,64 parties à 30°; 1142,19 parties à 38°; 5200 parties à 104°,6, température d'ébullition de la solution.

Sel a 7 molécules d'eau : $CO^2,NaO + 7HO$. — Tables dérivées d'*un prisme rhomboïdal droit*, qui se déposent parfois, entre 23° et 30°, dans les solutions concentrées. — Efflorescentes dans l'air sec, en laissant un sel à 1 molécule d'eau. — *Densité* : 1,52.

PRÉPARATION

837. Par le sulfate de soude, le carbonate de chaux et le charbon. — Ce mode de préparation est peu praticable en petit. En grand, il est le *procédé de Leblanc*, par lequel l'industrie a produit pendant longtemps tout le carbonate de soude.

On fait un mélange intime et pulvérulent de 100 grammes de sulfate de de sec, de 16 grammes de charbon de bois et de 70 grammes de craie. introduit la poudre obtenue dans un creuset de terre ou mieux de fer, ctement fermé par un couvercle. On chauffe ce creuset dans un fourneau éverbère, en élevant sa température jusqu'au rouge cerise. La masse qu'il tient éprouve alors un commencement de fusion. Tenant le creuset dans le avec une pince, on le découvre un instant, et on agite son contenu avec longue tige de fer, ce qui provoque une réaction vive, avec dégagement eux, et une fluidification plus avancée du mélange. Refermant le creuset, laisse refroidir.

e sulfate de soude, réduit par le charbon, a donné d'abord du sulfure sodium NaS (§ 823), lequel, au contact du carbonate de chaux, a formé uite du sulfure de calcium et du carbonate de soude :

$$NaS + CO^2,CaO = CO^2,NaO + CaS.$$

n même temps, le carbonate de chaux existant en excès dans le mélange, ransforme partiellement en chaux caustique,

$$CO^2,CaO = CO^2 + CaO,$$

une réaction que facilite l'intervention du charbon, celui-ci changeant oxyde de carbone l'anhydride carbonique mis en liberté.

On brise le creuset froid, on isole la masse fondue et boursouflée qu'il renme, et, après l'avoir pulvérisée, on l'épuise par de l'eau tiède. Le carbonate soude entre en dissolution, tandis que le sulfure de calcium, insoluble, te comme résidu, sous forme d'une matière pulvérulente, rendue verdâtre du sulfure de fer, les matières premières contenant une petite proportion ce métal; ce résidu est la *charrée de soude* ou *marc de soude*. La solua contient en même temps le sulfate de soude qui a échappé à la réac, des traces de sulfure de sodium, et un peu de soude caustique provenant l'action, dans l'eau, d'un excès de chaux sur le carbonate de soude (§ 817). a liqueur, évaporée à sec dans une marmite de fer, puis chauffée pendant lque temps à l'air, jusqu'au rouge, pour oxyder le sulfure, donne une masse che, constituant le *sel de soude* du commerce; celui-ci est donc formé un mélange de carbonate de soude et de soude caustique avec un peu sulfate de soude. Repris par l'eau, le sel de soude donne une solution qui, centrée jusqu'à pellicule (D = 1,28 ou 32° Baumé), fournit par refroidisset du carbonate de soude cristallisé (*cristaux de soude*).

es cristaux égouttés, sont séchés à l'air, en évitant de les laisser s'effleurir.

838. Par le chlorure de sodium et le bicarbonate d'ammoque. — On mélange 20 grammes de sesquicarbonate d'ammo, préalablement pulvérisé, avec 100 grammes d'eau froide, fait passer lentement dans la dissolution un courant de rbonique. Le sesquicarbonate d'ammoniaque du commerce,

toujours plus ou moins mélangé de bicarbonate, se tran complètement en bicarbonate, lequel est moins soluble, peut entraîner en hiver la séparation d'une petite proport produit. Dans ce cas, on ajoute une quantité d'eau suffisant dissoudre le précipité, mais en maintenant toujours la sat de la liqueur. On continue le courant gazeux tant que le trouve absorbé. On a finalement une solution *saturée* de bi nate d'ammoniaque, $C^2H(AzH^4)O^6$ ou C^2O^4,AzH^4O,HO.

La même solution peut être obtenue également en p 20 grammes de solution d'ammoniaque concentrée du com les mélangeant à 100 centimètres cubes d'eau et saturant carbonique.

D'autre part, on prépare une liqueur saturée de chlor sodium, en agitant 45 ou 50 parties de ce sel avec 100 d'eau, et en prolongeant le contact ainsi que l'agitation tant liquide change de densité et de réfringence au voisina cristaux restants.

Si, décantant les deux liqueurs précédentes, on les mél volumes égaux dans un matras, et si l'on agite, il se forme bi par double décomposition, en même temps que du chlorh d'ammoniaque qui reste dissous, un précipité de bicarbon soude, C^2NaHO^6 ou C^2O^4,NaO,HO :

$$NaCl + C^2O^4,AzH^4O,HO = C^2O^4,NaO,HO + AzH^4Cl.$$

Le précipité ne se dépose bien dans ces conditions que si l bonatation de l'ammoniaque est complète et si l'on tiédit un mélange; il est parfois nécessaire, pour provoquer sa form de faire passer du gaz carbonique dans le liquide.

Le bicarbonate, recueilli sur un filtre et lavé avec un peu froide, est ensuite chauffé au-dessus de 100°, dans un petit b muni d'un bouchon avec tube à dégagement trois fois recou Il perd la moitié de son acide carbonique, que l'on recueill la cuve à eau, et se transforme en carbonate neutre :

$$2(C^2O^4,NaO,HO) = C^2O^4,2NaO + C^2O^4 + 2HO.$$

En opérant ainsi, la précipitation est toujours peu ab cause de la faible solubilité du bicarbonate d'ammoniaq

839. On donne parfois à la réaction précédente une autre me, moins nette au point de vue théorique, mais préférable s le rapport expérimental.

On fait un mélange de 50 grammes de solution ammoniacale centrée du commerce et de 50 grammes d'eau ; on met la li- eur en contact, dans un flacon bouché, avec 50 grammes de orure de sodium pulvérisé et on agite fréquemment, de ma- re à saturer la liqueur de sel. On décante la solution claire, la place dans un vase de forme allongée, une éprouvette à pied exemple, et on y fait passer un courant de gaz carbonique. mmoniaque se change d'abord en carbonate neutre et, pendant te cette phase de l'opération, la solution reste limpide. bicarbonate d'ammoniaque prenant ensuite naissance par rivée prolongée du gaz, la double décomposition entre ce sel et chlorure de sodium s'effectue et le précipité de bicarbonate de de apparaît. On favorise sa production en plongeant le flacon s de l'eau tiède. On continue le courant gazeux tant que la ntité du précipité va en augmentant. Finalement, après avoir été le courant de gaz carbonique, on filtre la liqueur et on lave eau froide le bicarbonate de soude resté sur le filtre. La sépa- ion du bicarbonate de soude d'avec la solution chargée de orhydrate d'ammoniaque et de sel marin qui le souille, se fait ux encore en se servant de la trompe : on verse le mélange s un entonnoir garni d'un tampon de coton, puis on essore et lave rapidement à la trompe le produit solide (§ 385).

a lenteur relative avec laquelle la liqueur ammoniacale orbe le gaz carbonique, fait qu'il est avantageux d'opérer dans matras qu'on agite constamment pendant le passage du gaz. e bicarbonate de soude est ensuite transformé par la chaleur 838) en carbonate de soude ordinaire, que l'on reprend par u et que l'on fait cristalliser comme il est dit plus haut (§ 837).

840. Par la cryolithe et la chaux. — La cryolithe est un minerai du enland qui est employé en Danemark et surtout en Amérique pour la ication du carbonate de soude. C'est un fluorure double d'aluminium et odium, $Al^2Fl^3 + 3NaFl$.

our la transformer en carbonate de soude, on en mélange intimement rammes avec 72 grammes de carbonate de chaux, les deux substances t été au préalable finement pulvérisées. On introduit le tout dans un set, qu'on chauffe au rouge sombre et qu'on maintient à cette tempé rature

pendant une demi-heure. On évite de chauffer jusqu'à déterminer qui se produirait dès le rouge-cerise ; la masse doit tout au plus è La réaction donne naissance à de l'anhydride carbonique, à du fl calcium et à de l'aluminate de soude :

$$(Al^2Fl^3 + 3\,NaFl) + 6\,CO^2,CaO = Al^2O^3,3\,NaO + 6\,CaFl + 6C$$

Le produit refroidi est pulvérisé et délayé dans 500 centimètres c bouillante. Celle-ci dissout l'aluminate de soude et laisse ins fluorure de calcium. Après une demi-heure d'ébullition, on filtre passer dans la liqueur claire un courant de gaz carbonique; l'alu soude est décomposé, et la solution retient du carbonate de soude, t de l'alumine hydratée se précipite :

$$Al^2O^3,\,3\,NaO + 3\,CO^2 = 3\,CO^2,NaO + Al^2O^3.$$

Lorsque la précipitation cesse de se produire, on filtre, on lave à l'eau bouillante et on évapore les liqueurs claires, dans une capsul celaine, jusqu'à ce qu'une pellicule se forme à leur surface ; par re ment il se dépose des cristaux de carbonate de soude.

L'alumine lavée à l'eau peut servir à la production des sels d'alum

841. Purification. — Pour obtenir le carbonate de soude pur en analyse, on profite d'ordinaire de la faible solubilité du bicarbonate d ce sel peut être débarrassé par des lavages à l'eau froide des composés qui le souillent.

On pulvérise le bicarbonate de soude, on le délaye dans de l'eau et on verse la bouillie obtenue sur un entonnoir dont la douille a été par un filtre de coton (§ 346). Le liquide passe au travers du coton; sa séparation en opérant une succion au moyen de la trompe (§ 385). pose, au-dessus de la masse essorée, un disque de papier à filtrer bords relevés s'appliquent contre les parois de l'entonnoir, puis sur le tout une nouvelle quantité d'eau, dont on provoque comme pr ment le passage à travers la masse. On continue ainsi les lavages distillée froide jusqu'à ce que l'eau de lavage, acidulée par l'acide azot se trouble plus par le chlorure de baryum ni par l'azotate d'argent. O alors le sel à la trompe, on le sèche à l'air, entre des feuilles de p filtrer, on l'introduit dans une capsule de porcelaine ou mieux d'ar on le chauffe jusque vers 200° : il perd ainsi de l'acide carbonique change en carbonate neutre. Enfin ce dernier repris par l'eau donne lution qui, filtrée puis concentrée à l'ébullition jusqu'à la densi (28° Baumé), fournit par refroidissement lent des cristaux nets de ca de soude pur. On essaye ces cristaux (§ 842). S'ils sont purs, on les ég on les sèche à l'air, à l'abri des poussières, sinon, on les soumet à un velle cristallisation.

On peut encore purifier le carbonate de soude commercial, pr fabrication par le bicarbonate d'ammoniaque et contenant 97 ou

arbonate de soude vrai. On dissout ce sel dans l'eau chaude, on porte à ullition, on filtre, puis on concentre la liqueur jusqu'à ce que, bouillante, ait la densité 1,28; on la refroidit alors rapidement, en plongeant dans i froide le vase qui la renferme, et on l'agite de manière à produire une tallisation troublée. On essore et on lave à la trompe (§ 385) la bouillie alline, puis on redissout dans l'eau le sel obtenu et on renouvelle la cris- sation troublée jusqu'à ce que les eaux mères acidulées par l'acide azotique ouchissent ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum. Par dernière cristallisation non troublée, on obtient le sel en cristaux nets.

2. Essai. — Le carbonate de soude pur est incolore. Sursaturé par l'acide que dilué, il fournit une liqueur présentant les caractères suivants : ne se trouble ni par l'azotate d'argent (*chlore* et *hydrogène sulfuré*), ni l'azotate de baryte (*acide sulfurique*); elle ne se trouble ni ne se colore à d par le molybdate d'ammoniaque (*acide phosphorique*) ; elle ne rougit le sulfocyanate de potasse (*fer*). Le sel traité par un excès d'acide rhydrique pur, puis évaporé à sec, donne un produit soluble dans l'eau, flocons gélatineux (*silice*). Sursaturé par l'acide sulfurique pur, puis intro- dans l'appareil de Marsh, il ne donne pas d'anneau métallique (*arsenic*).

G. — Bicarbonate de soude.

Équiv. : C^2HNaO^6 ou $2CO^2,NaO,HO = 84 = \frac{1}{2}HNaO^3 = P.\ mol.$

Sel incolore, cristallisable en prismes droits à base rectangulaire, inaltérable à r sec, altérable à l'air humide en perdant du gaz carbonique. — *Densité :* 2,163. *Décomposable* dans le vide à froid, et dès 70° sous la pression ordinaire. — *Solu- ité :* 100 parties d'eau dissolvent 69 parties de sel à 0°; 8,85 parties à 15°; 11,1 ties à 30°; 16,4 parties à 60°. — *Bleuit* le tournesol rouge.

PRÉPARATION

44. Par le carbonate de soude et le gaz carbonique. — pareil (fig. 285) se compose d'un vase générateur de gaz car- ique F (§ 753) suivi d'un flacon laveur L, qui contient un peu u et dont le tube à dégagement communique avec un troisième n D, par la tubulure latérale C de celui-ci. Le dernier flacon e, fixée à son goulot B, au moyen d'un morceau de tube de tchouc formant bouchon annulaire ou d'un bouchon de liège évidé, une allonge AB dont le large orifice est fermé par un n percé portant un tube à dégagement. Le gaz carbonique, en F et lavé en L, ne peut s'échapper d'un appareil ainsi qu'en traversant l'allonge de B en A.

Cette allonge étant remplie de carbonate de soude cri concassé en fragments de la grosseur d'une noix, on fai lentement du gaz carbonique, en versant de l'acide dans l'en S. Le carbonate de soude absorbe ce gaz et se change e bonate, mais en même temps son eau de cristallisation se

Fig. 285. — Bicarbonate de soude.

le bicarbonate ne retenant pas d'eau de cristallisation, ma lement 1 équivalent d'eau de constitution :

$$(CO^2,NaO + 10\,HO) + CO^2 = 2\,CO^2,NaO,HO + 9\,HO.$$

L'eau qui sort ainsi de la combinaison, s'écoule et s'acc au fond du vase D, entraînant en dissolution la plus grande des sels solubles étrangers qui souillaient le carbonate de employé.

La combinaison s'opère mal à la température ordinaire; quand on opère sur peu de matière, comme il arrive dan

il qui vient d'être indiqué, il n'est pas inutile de tiédir préa-
ment l'allonge au moment de commencer l'opération, mais
itant d'atteindre 34°,5, température de fusion du sel.
n continue le courant lent d'anhydride carbonique tant que
-ci est absorbé. On peut d'ailleurs juger de l'intensité de
orption en fermant avec le doigt le tube qui traverse le bou-
A : quand, l'air ayant été expulsé, la réaction s'accomplit en
e gaz carbonique disparaît en se combinant et ne soulève que
lentement la colonne liquide dans le tube de sûreté S.
pération terminée, les fragments de carbonate de soude ont
ervé leurs formes primitives. Les cristaux nets qui s'y trouvaient
nt encore reconnaître la forme si caractéristique des prismes
is latéralement et terminés en biseau incliné, du sel à
uivalents d'eau ; d'autre part ils sont devenus opaques. Le
bonate de soude se trouve donc sous la forme du composé
ique qui lui a donné naissance ; c'est là ce que les cristal-
phes appellent une *pseudo-morphose par épigénie*.
n recueille le bicarbonate de soude et on le dessèche à l'air
température ordinaire. On peut le purifier par lavage à l'eau,
qu'il a été dit plus haut (§ 841).

. PAR LE CHLORURE DE SODIUM ET LE BICARBONATE D'AMMONIAQUE. — Cette
ration du bicarbonate de soude constitue la première phase de la fabri-
du carbonate de soude par le *procédé* dit *à l'ammoniaque* (§ 838).

H. — Hyposulfite de soude.

Équiv. : S^2NaO^3 ou $S^2O^2,NaO = 79 = P.\ mol.$

Synonyme : Antichlore. — *Sel incolore,* inaltérable à l'air, découvert par Vau-
in en 1802. — *Cristallise* en prismes rhomboïdaux obliques, avec 10 équiva-
s d'eau de cristallisation : $S^2O^2,NaO + 10\,HO$. — *Densité :* 1,672. — *Fusible* à 45°
s son eau de cristallisation. — *Soluble* dans l'eau avec abaissement de tem-
ature : 100 parties d'eau dissolvent 47 parties de sel sec à 0° ; 69,5 parties à 20° ;
3 parties à 60°.

7. PRÉPARATION PAR LE SULFITE DE SOUDE ET LE SOUFRE.
n transforme un poids donné de carbonate de soude cristallisé,
ulfite neutre, par le procédé indiqué plus loin (§ 851). La
ur obtenue après neutralisation du bisulfite par le carbo-
de soude, ayant été soumise à l'ébullition pendant quelque

temps pour assurer la décomposition de toute trace de bisulfite, on projette dans le ballon qui la contient un poids de fleur de soufre ou de soufre pulvérisé, égal à 1/8 de celui du carbonate de soude traité, et on continue l'ébullition. Le soufre se dissout dans le sulfite, qu'il transforme en hyposulfite :

$$SO^2,NaO + S = S^2O^2,NaO.$$

Lorsque l'excès de soufre resté en suspension dans la liqueur ne diminue plus par l'ébullition, on filtre et on évapore la liqueur claire dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que son poids soit un peu inférieur à celui du carbonate de soude employé, ou plus exactement, jusqu'à ce que, bouillante, elle marque 1,38 au densimètre (40° Baumé). On couvre la capsule et on laisse refroidir dans un lieu frais. Il se dépose peu à peu des cristaux d'hyposulfite.

Il est nécessaire de détruire le bisulfite par l'ébullition avant d'ajouter le soufre, parce que l'acide sulfureux, fourni à chaud par le bisulfite qui se décompose, attaque l'hyposulfite et le fait passer à l'état de trithionate de soude. A l'ébullition, ce dernier sel se détruit lui-même en donnant du sulfate de soude, du soufre et de l'anhydride sulfureux.

848. ACTION DES ACIDES. — Quand on verse de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dans une dissolution d'hyposulfite de soude, il se forme d'abord de l'acide hyposulfureux, mais ce composé se détruit aussitôt en acide sulfureux et soufre. Ce dernier se précipite et rend la liqueur laiteuse; celle-ci présente dès lors l'odeur et les propriétés décolorantes, caractéristiques de l'acide sulfureux (§ 617).

Une dissolution d'hyposulfite de soude précipite en blanc la solution d'azotate d'argent, et, quand on l'ajoute en excès, redissout ensuite le précipité formé. Elle dissout abondamment le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent; c'est sur cette propriété qu'est basé son emploi en photographie.

Si l'on acidule par quelques gouttes d'acide sulfurique une solution de sulfate de cuivre, qu'on la porte à l'ébullition et qu'on y verse une dissolution d'hyposulfite de soude, du sulfure noir de cuivre se précipite.

849. SURSATURATION DES DISSOLUTIONS. — Il suffit d'introduire dans un ballon des cristaux d'hyposulfite de soude, de chauffer ce ballon un peu au-dessus de 45° et de provoquer ainsi la fusion du sel, puis de fermer le vase avec un bouchon mouillé et de le laisser refroidir, pour que la solution d'hyposulfite dans l'eau de cristallisation reste liquide par sursaturation. En ouvrant le ballon froid et en y laissant tomber un cristal d'hyposulfite de soude, la

sation du sel s'effectue immédiatement. On réalise avec l'hyposulfite de le, plus facilement qu'avec tout autre sel, les diverses expériences de aturation que l'on fait cependant d'ordinaire avec le sulfate de soude 50).

I. — Sulfite neutre de soude.

Équiv. : $SNaO^3$ ou $SO^2,NaO = 63$.

P. mol. $= S^2Na^2O^6$ ou $S^2O^4,2NaO = 126 = SNa^2O^3$.

Sel incolore, à réaction alcaline, cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques, c 7 équivalents d'eau : $SO^2,NaO + 7\,HO$. — *Densité :* 1,561. — *Solubilité* dans au présentant un maximum vers 33°.

51. Préparation par le carbonate de soude et l'anhydride fureux. — Cette préparation du *sulfite neutre* de soude s'ef- ue, en réalité, en traitant le sulfite acide de soude par la quan- équivalente de carbonate de soude. On produit d'abord une tion de sulfite acide de soude (§ 853), en opérant sur un poids rminé de carbonate, puis on ajoute peu à peu à cette solu- , préalablement versée dans un grand ballon, un poids de bonate de soude égal au premier :

$$CO^2,NaO + S^2O^4,NaO,HO = CO^2 + S^2O^4,2NaO + HO.$$

n porte aussitôt après le mélange à l'ébullition, et on l'éva- e rapidement, afin qu'il soit préservé de l'oxygène de l'air le courant continu de vapeur qui s'échappe du ballon. En ne temps, le bisulfite qui peut y exister par suite de la solu- té d'un excès d'acide sulfureux dans l'eau chargée de bisulfite oude, se trouve décomposé.

orsque la solution commence à se troubler et à laisser déposer el anhydre cristallin, on ferme le ballon et on l'abandonne au oidissement. Le sel anhydre ne tarde pas à se redissoudre, le te neutre de soude présentant à 33° un maximum de solu- té. Par refroidissement complet, il se dépose en cristaux à uivalents d'eau : $SO^2,NaO + 7HO$, ou $S^2O^4,2NaO + 14HO$ si apporte à la molécule.

our obtenir le sel pur, il est bon de forcer un peu la quantité arbonate de soude que l'on change en bisulfite; on assure si la destruction de tout le carbonate ajouté. Le sulfite neutre,

quoique moins oxydable à l'air que le sel acide, doit être conservé dans des vases soigneusement fermés.

La solution de sulfite neutre bleuit légèrement le tournesol. Les acides chlorhydrique et sulfurique décomposent le sel à froid, avec dégagement de gaz sulfureux.

J. — Sulfite acide de soude.

Equiv. : S^2NaHO^6 ou $S^2O^4,NaO,HO = 88 = SNaHO^3 = P.mol.$

852. *Synonyme :* Bisulfite de soude. — *Sel incolore*, à réaction acide, très altérable à l'air, cristallisant tantôt en cristaux anhydres et grenus, tantôt en aiguilles prismatiques hydratées. — *Solubilité* dans l'eau assez considérable.

853. Préparation par le carbonate de soude et l'anhydride sulfureux. — Tous les modes de production du gaz sulfureux (§ 602 à § 606) conviennent pour cette préparation. Le gaz est dirigé d'abord dans un flacon laveur contenant de l'eau. Au sortir de ce dernier, il est conduit par un tube de verre au fond d'un flacon de Woulf, dans lequel on a placé du carbonate de soude cristallisé et concassé, mouillé d'une quantité d'eau suffisante pour recouvrir complètement les cristaux. Le courant gazeux traversant la liqueur, l'acide sulfureux déplace le gaz carbonique du carbonate de soude, et donne d'abord du sulfite neutre de soude :

$$CO^2,NaO + SO^2 = SO^2,NaO + CO^2.$$

Au commencement, le gaz carbonique mis en liberté ne se dégage pas : se trouvant en présence de carbonate de soude en excès, il s'y combine et forme du bicarbonate de soude peu soluble, qui tombe au fond du vase. Un moment arrive où le carbonate de soude ayant disparu de la liqueur, le bicarbonate se trouve attaqué à son tour et changé en sulfite; pendant cette seconde phase de la réaction, le dégagement de gaz carbonique devient considérable. On continue à faire arriver dans le mélange du gaz sulfureux, tant que celui-ci réagit; lorsqu'il se dégage en abondance de l'appareil, on peut considérer l'opération comme terminée.

Le bisulfite de soude perdant une partie de son acide sulfureux sous l'influence de la chaleur, il est bon de veiller à ce que

liquide soit froid, au moins pendant quelque temps avant d'arrêter le passage du gaz; on plonge au besoin le flacon dans de l'eau froide pendant la dernière partie de l'opération. Pour éviter d'être incommodé par le gaz sulfureux qui s'échappe de l'appareil quand on approche de la saturation, on dirige les gaz sortant du flacon de Woulf dans un lait de chaux ou dans une lessive alcaline.

Le bisulfite de soude est extrêmement oxydable à l'air; il doit être conservé dans des flacons bien fermés avec un bouchon de liège ou mieux de caoutchouc. Par le froid, la solution laisse déposer des cristaux prismatiques de sel anhydre, S^2HNaO^6. Chauffée, la solution de bisulfite de soude perd une partie de son acide sulfureux. Additionnée, même à froid, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, elle est décomposée avec effervescence.

K. — Hydrosulfites de soude.

854. Il existe deux hydrosulfites de soude. L'un est acide et a pour formule S^2HNaO^4 ou S^2O^2,NaO,HO; l'autre est neutre et contient deux équivalents de sodium, $S^2Na^2O^4$ ou $S^2O^2,2\,NaO$. Le premier est le plus important par ses applications comme réducteur (M. Schützenberger).

Pour obtenir l'hydrosulfite acide de soude, on transforme, comme il a été dit plus haut (§ 853), du carbonate de soude cristallisé, soit 80 grammes, en une solution concentrée et bien saturée de bisulfite de soude. Dans un col droit, ayant sensiblement le même volume que cette solution, on introduit de la tournure de zinc légère, en évitant de la tasser, mais en la disposant de manière à ce qu'elle garnisse entièrement le vase, tout en laissant disponible la plus grande partie de son volume. On remplit ensuite le col droit avec la solution de bisulfite, on le bouche exactement et on l'immerge dans l'eau froide. Le zinc se dissout peu à peu avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz : il s'oxyde aux dépens du bisulfite qu'il transforme en hydrosulfite :

$$NaO,HO,2SO^2 + 2Zn = S^2O^2,NaO,HO + 2ZnO;$$

l'oxyde de zinc ainsi formé, se trouvant en présence de bisulfite non attaqué, le neutralise en formant des sulfites neutres de zinc et de soude. Après vingt minutes, la réaction est terminée et le liquide, resté incolore, a perdu toute odeur d'acide sulfureux.

855. La solution ainsi préparée peut servir directement, dans la plupar des cas, comme agent de réduction; si l'on se propose d'obtenir l'hydrosulfite acide de soude cristallisé, l'opération devient plus délicate. Disons seulement qu'on opère avec une solution de bisulfite marquant 1,32 au densimètre (35° Baumé), que, la réaction étant terminée, il se dépose un sulfite double de zinc et de soude, et que l'eau-mère, versée dans 4 fois son volume d'alcool fort, donne immédiatement un précipité cristallin, formé par le même sel double, puis peu à peu, après décantation, une abondante cristallisation d'hydrosulfite acide de soude.

856. L'hydrosulfite acide de soude a pour caractère dominant de se transformer en bisulfite par fixation d'oxygène :

$$S^2O^2,HO,NaO + O^2 = S^2O^4,NaO,HO.$$

Cette propriété explique les réductions qu'il effectue dans beaucoup de circonstances, et que les expériences suivantes mettent en évidence.

La solution d'hydrosulfite décolore à froid le permanganate de potasse et la teinture de tournesol. Elle réduit énergiquement l'indigo bleu et le transforme en indigo blanc : il suffit, en effet, de verser quelques gouttes de solution d'indigo dans de l'hydrosulfite acide de soude, et d'agiter, pour que cet indigo soit décoloré.

L'hydrosulfite de soude ne se conserve que peu de temps, même à l'abri de l'air; il donne de l'hyposulfite de soude et de l'eau :

$$S^2O^2,HO,NaO = S^2O^2,NaO + HO.$$

Sa solution doit donc être préparée au moment même du besoin.

L. — Sulfate de soude neutre.

Équiv. : $SNaO^4$ ou $SO^3,NaO = 71$.

P. mol. : $S^2Na^2O^8$ ou $S^2O^6,2\,NaO = 142 = SNa^2O^4$.

857. Sel anhydre. — Incolore, cristallisable en octaèdres dérivés d'un prisme rhomboïdal droit. — *Densité :* 2,73. — *Fusible* au rouge vif. — *Volatil* au rouge blanc.

Sel a 7 équivalents d'eau : $SO^3,NaO + 7\,HO$. — Prismes rhomboïdaux droits, incolores, se formant à basse température en solution aqueuse sursaturée ou additionnée d'alcool. — Transformable au contact de l'humidité et d'un cristal de sel à 10 HO en sulfate à 10 HO.

Sel a 10 équivalents d'eau : $SO^3,NaO + 10\,HO$. — C'est le sel ordinaire. — *Synonyme :* Sel admirable de Glauber. — Cristaux volumineux et incolores, dérivés d'un *prisme rhomboïdal oblique.* — *Densité :* 1,481. — *Efflorescent* à l'air en perdant toute son eau de cristallisation. — *Fusible* à 33° en perdant immédiatement de l'eau. — *Soluble* dans l'eau, avec absorption de chaleur, et maximum de solubilité à 34° : 12,16 parties se dissolvent dans 100 parties d'eau à 0°; 35,96 parties à 15°; 412,2 parties à 34°; 210,67 parties à 103°,17, température d'ébullition de la solution saturée.

I. — PRÉPARATION

858. Par le chlorure de sodium et l'acide sulfurique. — e sulfate de soude se forme ainsi en même temps que l'acide ılorhydrique (voy. *Acide chlorhydrique*, § 666).

Préparé dans les laboratoires, il est toujours mélangé d'un rand excès d'acide sulfurique. On peut cependant le puri- er, comme exercice. On dissout dans l'eau le résidu plus ou moins olide de la réaction, et on ajoute de la craie en poudre qui trans- rme le sulfate acide en sulfate neutre, en dégageant du gaz car- onique et en produisant du sulfate de chaux insoluble. On porte à ébullition, on filtre, on lave à l'eau chaude le résidu insoluble, n réunit les liqueurs filtrées et enfin on les évapore à l'ébullition, squ'à ce qu'un sel insoluble (sulfate anhydre) commence à se parer. On laisse alors refroidir. Le sulfate de soude anhydre se dissout, puis le sel à 10 équivalents d'eau cristallise. On l'isole décantant l'eau-mère et en l'égouttant; enfin on le sèche rapi- ement à l'air en évitant l'efflorescence.

859. Purification. — Le sulfate de soude cristallisé est purifié r cristallisation. On le chauffe doucement dans une capsule porcelaine, après l'avoir additionné du quart de son poids au : on obtient rapidement une liqueur que l'on filtre s'il t nécessaire, et avec laquelle on fait une cristallisation troublée; bouillie cristalline obtenue est ensuite essorée et lavée à la mpe (§ 385). On soumet le produit solide à la même opéra- n, autant de fois qu'il est nécessaire pour que les eaux-mères ient neutres et, après acidulation par l'acide azotique, ne se oublent pas par l'azotate d'argent. On termine par une der- ère cristallisation opérée lentement, dans une liqueur de den- té 1,26 à l'ébullition (30° Baumé). On obtient ainsi des cristaux ès nets qui sont égouttés et séchés rapidement à l'air.

II. — PROPRIÉTÉS

860. Sursaturation des dissolutions de sulfate de soude (1).

(1) Voy. aussi, pour les expériences relatives à la sursaturation *Hyposulfite de soude*, 49.

— Dans un ballon de 250 centimètres cubes, on introduit 100 grammes de sulfate de soude cristallisé et 20 grammes d'eau, puis on chauffe doucement. Vers 33°, le sel fond dans son eau de cristallisation et dans l'eau ajoutée ; il forme une solution très concentrée dont on élève la température jusqu'au voisinage de 70°. La vapeur d'eau qui se dégage mouille alors les parois supérieures du ballon. On ferme celui-ci au moyen d'un bouchon de liège préalablement imbibé d'eau et on laisse refroidir. La liqueur peut atteindre ainsi la température ordinaire, sans que des cristaux de sulfate de soude se déposent ; cependant la quantité de sel qu'elle contient est plus considérable que celle qui correspond à la solubilité normale à la température de l'expérience. Une semblable solution est dite *sursaturée*. Vient-on à ouvrir le ballon refroidi et à y laisser tomber une parcelle de sulfate de soude cristallisé, la cristallisation commence immédiatement et envahit rapidement toute la masse liquide.

En chauffant de nouveau le ballon, on redissout les cristaux et, en prenant chaque fois les précautions qui viennent d'être indiquées, on peut, avec la même liqueur, recommencer un grand nombre de fois l'expérience en la variant.

Les poussières atmosphériques contiennent du sulfate de soude cristallisé ; en pénétrant dans le ballon, elles produisent le même effet que le sel solide. Une baguette de verre qui a été exposée à l'air, est imprégnée de ces poussières ; aussi provoque-t-elle également la cristallisation, mais elle cesse de la produire quand on la mouille ou quand on la chauffe au-dessus du point de fusion du sulfate de soude cristallisé. La boule d'un thermomètre, surtout après qu'on l'a touchée avec un cristal de sulfate de soude, produit le même phénomène et de plus l'instrument montre l'élévation de température qui accompagne la cristallisation ; cette élévation est d'ailleurs assez considérable pour être perçue à la main.

On donne parfois à la dernière expérience une forme plus élégante, mais en même temps un peu dangereuse. On verse quelques centimètres cubes d'éther sur la solution sursaturée, au moment même de l'ouverture du ballon froid et de l'introduction du cristal destiné à amorcer la cristallisation. On ferme immédiatement après, avec un bouchon que traverse un tube droit et effilé. L'élévation de température due à la cristallisation provoque l'ébullition de l'éther et, lorsque l'air a été expulsé du ballon, la

peur d'éther peut être enflammée à l'extrémité du tube effilé
oy. *Éther ordinaire*).

M. — Phosphate disodique.

Équiv. : PNa^2HO^8 ou $PO^5,HO,2\,NaO = 142 = PNa^2HO^4 = P.\ mol.$

- Sel anhydre. — Masse blanche, à saveur légèrement salée. — Fusible au rouge
en perdant 6,26 pour 100 d'eau (1 équivalent d'eau de constitution) et se transfor-
mant en pyrophosphate de soude.

- à 24 équivalents d'eau : $PNa^2HO^8 + 24\,HO = 358$. — C'est le sel ordinaire. —
Prismes rhomboïdaux obliques se déposant à basse température. — *Densité :* 1,55.
— *Point de fusion :* 34°,6. — *Efflorescent à l'air* en laissant le sel à 14 équiva-
lents d'eau. — *Soluble* dans l'eau avec abaissement de température : 6,30 parties
dans 100 parties d'eau à 0°; 14,62 à 15°; 207,9 à 105°. Température d'ébullition
de la solution saturée : 106°,5.

- à 14 équivalents d'eau : $PNa^2HO^8 + 14\,HO = 268$. — *Prismes rhomboïdaux
obliques*, se déposant vers 33° dans les solutions aqueuses.

PRÉPARATION

862. Par la cendre d'os. — Les os des animaux portés au rouge dans un
courant d'air, perdent toute leur matière organique qui se trouve brûlée, et
se changent en cendres d'os, c'est-à-dire en une masse blanche, composée
surtout de phosphate tribasique de chaux et de chaux (§ 739).

On prend 100 grammes de cendre d'os, on les pulvérise, on les délaye avec
deux fois leur poids d'eau dans une capsule de porcelaine, et on forme une
bouillie homogène ; on verse peu à peu sur celle-ci, en agitant continuelle-
ment, 85 grammes (46 centimètres cubes) d'acide sulfurique concentré. La
masse s'échauffe beaucoup, de l'anhydride carbonique se dégage, entraînant
une petite quantité de gaz étrangers et beaucoup de vapeur d'eau, et le con-
tenu de la capsule finit par se solidifier. L'acide sulfurique a engendré du
sulfate de chaux avec la chaux des os, tandis que le phosphate tribasique de
chaux est devenu phosphate monobasique $PO^5,2\,HO,CaO$:

$$PO^5,3CaO + 2\,SO^3,HO = 2\,SO^3,CaO + PO^5,CaO,2\,HO.$$

On mélange exactement avec de l'eau le produit solidifié, de manière à le
transformer en une bouillie épaisse, que l'on abandonne à elle-même pendant
quelque temps après l'avoir tiédie. Enfin on traite la masse par 600 grammes
d'eau bouillante, en agitant avec soin, et on jette le tout sur un carré de
toile (§ 334), disposé au-dessus d'une terrine. La dissolution de phosphate
acide de chaux traverse le filtre, tandis que le sulfate de chaux reste sur
la toile. Quand le résidu est égoutté, on le délaye de nouveau dans l'eau
bouillante et on continue à le laver jusqu'à ce que les eaux de lavages ne
soient plus sensiblement acides.

On évapore les liqueurs dans une capsule de porcelaine; quand elles ont acquis la consistance sirupeuse, on les laisse refroidir. Il se sépare encore du sulfate de chaux qu'on élimine par décantation et qu'on lave.

D'autre part, on dissout 125 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 500 grammes d'eau et on verse peu à peu, en agitant, la solution dans celle de phosphate acide de chaux, en arrêtant lorsque le mélange rendu bien homogène par l'agitation, bleuit franchement le papier de tournesol. Il se forme du phosphate tricalcique, du phosphate disodique et il se dégage du gaz carbonique, deux tiers seulement de l'acide phosphorique du phosphate de chaux traité, entrant dans le phosphate de soude formé :

$$3(PO^5,CaO,2HO) + 4CO^2,NaO = 4CO^2 + 2(PO^5,2NaO,HO) + PO^5,3CaO + 4HO.$$

On filtre, on lave à l'eau bouillante le résidu égoutté, on filtre de nouveau. L'état gélatineux du phosphate tricalcique précipité, rend son lavage assez pénible, même avec l'eau chaude. Les liqueurs évaporées jusqu'à ce que, bouillantes, elles marquent 1,21 au densimètre (25° Baumé), puis abandonnées au refroidissement, fournissent une cristallisation abondante de phosphate disodique. En poussant l'évaporation jusqu'à 1,16 (20° Baumé) seulement, les cristaux sont en moindre proportion, mais plus nets.

Les eaux-mères évaporées fournissent une nouvelle quantité de sel. Il est utile d'essayer préalablement si elles possèdent une réaction alcaline marquée, et de la leur donner au besoin par une addition ménagée de carbonate de soude.

Le sel brut est toujours assez fortement souillé de sulfate; il contient de plus du carbonate si ce réactif a été ajouté sans précaution.

863. Par le phosphate dicalcique et le carbonate de soude. — Cette méthode (MM. Jungfleisch et Lasne) est fondée sur l'action que l'eau exerce sur le phosphate dicalcique $PO^5,2CaO,HO + 4HO$ (§ 907). On sait que ce sel, insoluble dans l'eau, se détruit au contact de celle-ci, mais toujours en très faible proportion; il forme de l'acide phosphorique, qui passe dans la liqueur, et du phosphate tricalcique insoluble (M. Reichardt) :

$$3(PO^5,2CaO,HO) = PO^5,3HO + 2(PO^5,3CaO).$$

La réaction est limitée; elle s'arrête lorsque la liqueur contient une quantité d'acide libre, faible dans tous les cas, constante pour une même température, mais croissante avec cette dernière. Si l'on ajoute dans le mélange un alcali qui neutralise l'acide libre, la décomposition par l'eau se produit de nouveau, de telle sorte que, par des additions convenables d'alcali, la destruction du phosphate bicalcique peut être rendue totale. Un carbonate alcalin

t remplacer l'alcali libre, mais il se dégage alors du gaz car-
ique.

n opère dans une capsule de porcelaine ou dans un ballon de
tres. On prend 120 grammes de phosphate dicalcique cris-
n, que l'on délaye dans 500 grammes d'eau bouillante. Main-
nt le mélange sur le feu, on y verse, par petites portions et
gitant, une dissolution de 55 grammes de carbonate de soude
tallisé (21 grammes de carbonate de soude sec) dans 200 gram-
d'eau. Le gaz carbonique se dégage en produisant une vive
rvescence; on doit attendre, pour ajouter à nouveau du
onate, que cette effervescence soit calmée et même que la
eur ne soit plus saturée de gaz. On continue ainsi jusqu'à ce
, le dégagement gazeux cessant de se produire après une
tion de carbonate alcalin, la liqueur bleuisse nettement le
nesol. La réaction est alors terminée. On filtre. Le phosphate
asique de chaux engendré dans ces circonstances n'est pas
tineux; il se sépare avec facilité. On le lave à l'eau. Il peut
ensuite transformé en phosphate dicalcique (§ 907). Quant
liqueurs filtrées, on les réunit, on les évapore et on les fait
alliser comme il a été dit (§ 862).

our détruire le carbonate de soude ajouté en excès, il suffit
hauffer la liqueur avec une petite quantité de phosphate di-
que.

e sel obtenu en suivant ce procédé est plus pur que celui
é par le phosphate monocalcique, ce dernier ne pouvant être
fié facilement et retenant de l'acide sulfurique en excès, tan-
que le phosphate dicalcique est cristallin, peu soluble, et
e à laver.

. Purification. — Le phosphate de soude ordinaire, fabriqué avec le
hate monocalcique, est le plus souvent souillé d'une proportion énorme
lfate de soude. Pour le purifier, on le dissout à l'ébullition dans deux
on poids d'eau bouillante, et on fait subir à la liqueur une cristallisation
lée (§ 306). On obtient une bouillie cristalline que l'on essore à la trompe
e l'on clairce rapidement à l'eau froide (§ 385). Le produit est soumis au
e traitement, aussi longtemps que les eaux-mères fournissent avec l'azo-
argent et avec l'azotate de baryte des précipités incomplètement solu-
dans l'acide azotique dilué. On termine en faisant cristalliser le produit
efroidissement lent, après avoir concentré la liqueur comme il a été dit
haut (§ 862).

865. Essai. — Le phosphate de soude pur, en solution dans l'eau distillée, ne se trouble pas quand on le chauffe avec l'ammoniaque (*chaux*); les précipités qu'il forme avec les azotates d'argent et de baryte sont complétement solubles dans l'acide azotique étendu (*acide chlorhydrique* et *acide sulfurique*). Il ne donne aucun dégagement gazeux quand on le traite par un excès d'acide sulfurique (*carbonate*).

L'azotate d'argent donne, avec le phosphate disodique, un précipité jaune de phosphate triargentique; en même temps, de l'acide azotique devient libre et communique à la liqueur la propriété de rougir le tournesol :

$$PO^5,2NaO,HO + 3(AzO^5,AgO) = PO^5,3AgO + 2(AzO^5,NaO) + AzO^5,HO.$$

N. — Pyrophosphate disodique.

Équiv. : PNa^2O^7 ou $PO^5,2NaO = 133 = P.\ mol.$

F. atom. : $P^2Na^4O^7 = 266.$

866. *Synonyme :* Pyrophosphate de soude.

Sel anhydre. — Amorphe, incolore, fusible au rouge et donnant par refroidissement une masse vitreuse.

Sel à 10 équivalents d'eau : $PNa^2O^7 + 10\,HO$. — *Prismes rhomboïdaux obliques*, non efflorescents. — *Solubilité :* 5,41 parties dans 100 parties d'eau à 0°; 10,26 parties à 20°; 93,11 parties à 100°.

867. Préparation par le phosphate disodique. — On dessèche le phosphate disodique en le chauffant au-dessus de 100°, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il cesse de perdre de son poids, la totalité de ses 24 équivalents d'eau de cristallisation ayant été éliminée (§ 861). On l'introduit alors dans un vase de platine, on le porte au rouge et on le fond. Il perd ainsi son eau de constitution :

$$PO^5,2NaO,HO = PO^5,2NaO + HO.$$

Le sel fondu est coulé sur une lame métallique. Après refroidissement, on le pulvérise, on le traite à l'ébullition par 12 fois son poids d'eau bouillante; on concentre la liqueur filtrée jusqu'à ce que, à l'ébullition, elle marque 1,20 au densimètre (24° Baumé), puis on la laisse cristalliser par refroidissement lent. On décante l'eau-mère et on la concentre par évaporation; elle fournit une nouvelle quantité de cristaux. On sèche le sel à l'air.

La solution de pyrophosphate de soude précipite en blanc l'azotate d'argent, et le mélange reste neutre :

$$PO^5,2NaO + 2AzO^5,AgO = PO^5,2AgO + 2AzO^5,NaO.$$

Cette réaction distingue nettement le pyrophosphate du phosphate (§

O. — **Arséniate disodique.**

Équiv. : $AsNa^2HO^8$ ou $AsO^5,2NaO,HO = 186 = AsNa^2HO^4$ = *P. mol.*

Sel incolore, à réaction alcaline, cristallisant avec 24 équivalents d'eau, $AsO^5,2NaO,HO + 24H\Theta$, en prismes rhomboïdaux obliques. Isomorphe avec le phosphate disodique. — *Efflorescent* et devenant anhydre à 200°. — *Densité* : 1,87. — *Fusible* au-dessous du rouge.

39. PRÉPARATION PAR L'ACIDE ARSÉNIQUE ET LE CARBONATE DE SOUDE. — opérant comme il a été dit (§ 736), on transforme, par l'action de l'acide ique, 30 grammes d'acide arsénieux en acide arsénique. On traite ce- i par une solution aqueuse de carbonate de soude (32 grammes de sel sec 6 grammes de sel cristallisé dans 250 grammes d'eau) que l'on ajoute peu u jusqu'à réaction franchement alcaline. Il y a effervescence, l'acide car- que se trouvant déplacé. On filtre s'il est nécessaire, et on concentre jus- pellicule ou, plus exactement, jusqu'à ce que la liqueur bouillante que 1,33 au densimètre (36° Baumé); enfin, on laisse refroidir lentement. ristaux, égouttés, sont séchés rapidement à l'air, en évitant leur efflo- ence.

P. — **Silicate de soude.**

Équiv. : $SiNaO^3$ ou $SiO^2,NaO = 61$. *F. atom.* : $SiNa^2O^3 = 122$.

0. On connaît de nombreuses combinaisons de l'acide silicique et de la e. Celle que représente les formules précédentes existe à divers états d'hy- ation. Tous les silicates alcalins solubles dans l'eau, donnent un dépôt ineux de silice gélatineuse quand on les neutralise par un acide.

1. PRÉPARATION PAR LE QUARTZ ET LE CARBONATE DE SOUDE. — On in- ait dans un creuset un mélange intime de 46 parties de quartz pulvérisé, grès pulvérulent, ou de gaize, ou encore de terre siliceuse à infusoires es, avec 110 parties de carbonate de soude sec. On chauffe le creuset jusqu'au rouge vif, dans un fourneau à réverbère ou mieux dans un eau à vent. La masse entre en fusion, et après qu'on l'a maintenue à tem- ture élevée pendant quelque temps, on obtient du silicate de soude fondu la forme d'un verre homogène. Le produit est soluble dans l'eau.

des températures suffisantes et prolongées, on fait ainsi par fusion, des es vitreuses, contenant des proportions de silice et d'alcali très diverses. delà de 9 équivalents de silice pour 1 équivalent de soude, la fusion de se produire. La solubilité décroît à mesure que la proportion de augmente. Le produit est toujours souillé d'alumine, la matière du et étant fortement attaquée.

soude caustique peut être employée au lieu du carbonate.

ébullition prolongée, la lessive de soude tenant en suspension les pou-

dres siliceuses précipitées, dissout ces dernières, et le liquide se charge de plus en plus de silicate alcalin (*liqueur des cailloux*).

872. PAR LA SILICE HYDRATÉE ET LA SOUDE. — La silice hydratée se dissout rapidement dans la lessive de soude, surtout à chaud. On active beaucoup la formation du silicate alcalin par l'agitation qui divise la matière gélatineuse.

En faisant intervenir la soude et la silice dans le rapport des équivalents, en évaporant la liqueur et en l'abandonnant au refroidissement, il se dépose des cristaux de silicate monosodique à 6 ou à 9 équivalents d'eau.

3.

SELS AMMONIACAUX

A. — Sesquicarbonate d'ammoniaque.

Équiv. : $C^3Az^2H^9O^9$ ou $(AzH^4O)^2,HO,3CO^2 = 128$.

P. mol. : $C^2O^4,2AzH^4O + 2(C^2O^4,AzH^4O,HO) = 256 = C^4Az^4H^{18}O^8$.

873. *Synonymes :* Sel volatil, alcali volatil concret. — *Sel incolore*, à odeur ammoniacale prononcée, attaquant le verre, cristallisant en prismes rhomboïdaux droits avec deux équivalents d'eau : $(AzH^4O)^2,HO,3CO^2 + 2HO$. — *Volatilisé* par la chaleur, mais en s'altérant. — *Solubilité :* 20 parties dans 100 parties d'eau à 15°. Solution décomposée à partir de 50°, avec dégagement de gaz carbonique.

874. PRÉPARATION PAR LE SULFATE D'AMMONIAQUE ET LE CARBONATE DE CHAUX. — On mélange intimement, après les avoir séparément desséchés et pulvérisés, 30 grammes de sulfate d'ammoniaque et 60 grammes de craie. On introduit le tout dans une cornue de verre peu fusible, de 250 centimètres cubes, et que l'on a choisie à large col; on engage ce large col dans celui d'un ballon de verre de 500 centimètres cubes. La cornue étant disposée sur un fourneau dont elle est séparée par une toile métallique, et le ballon étant plongé dans une terrine pleine d'eau froide, on chauffe progressivement la cornue. Une double décomposition s'effectue, donnant naissance à du sulfate de chaux et à du carbonate neutre d'ammoniaque $C^2O^4,2AzH^4O$:

$$C^2O^4,2CaO + S^2O^6,2AzH^4O = C^2O^4,2AzH^4O + S^2O^6,2CaO.$$

Mais le carbonate neutre, extrêmement instable sous l'in

la chaleur, se décompose pour la plus grande partie, en donnant de l'ammoniaque et du sesquicarbonate d'ammoniaque. Ce dernier se condense dans le ballon et dans le col de la cornue, sous la forme d'une masse neigeuse. En outre, une partie de l'ammoniaque se combine de nouveau, dans le ballon froid, avec le sesquicarbonate, en formant du carbonate neutre, de telle sorte que le produit final est un mélange des deux carbonates, dans lequel domine cependant le sesquicarbonate d'ammoniaque. Il est nécessaire pendant l'opération, surtout lorsqu'on opère sur des quantités plus grandes que celles indiquées ci-dessus, de veiller à ce que le sel solide n'obstrue pas en se condensant le col de la cornue. En interposant une allonge entre la cornue et le récipient, ce vase recoit la plus grande partie du produit condensé, et celui-ci est alors plus facile à recueillir après l'opération.

On détache le sel distillé et on le conserve dans des flacons bien bouchés. Il s'altère, en effet, au contact de l'air, perd de l'eau ainsi que de l'ammoniaque, et finit par se changer en bicarbonate $(AzH^4)HO^6$ ou C^2O^4,HO,AzH^4O. Ce dernier sel constitue presque exclusivement les produits conservés depuis longtemps dans des flacons incomplètement fermés.

On peut substituer le chlorhydrate d'ammoniaque au sulfate dans cette opération, sans oublier cependant qu'il est plus volatil.

875. Essai. — Le carbonate d'ammoniaque propre à être employé comme réactif en analyse, présente les caractères suivants. Il est volatil sans résidu (*sels fixes*). Sa solution ne donne ni coloration, ni précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque (*métaux*) ; sursaturée par l'acide azotique pur, elle ne précipite pas par l'azotate de baryte (*acide sulfurique*), ni par l'azotate d'argent (*acide chlorhydrique*).

B. — Sulfhydrate d'ammoniaque.

Équiv. : $SAzH^4$ ou $SH,AzH^3 = 34$. *P. mol.* : $S^2(AzH^4)^2 = 68 = S(AzH^4)^2$.

Synonyme : Sulfure d'ammonium. — *Sel cristallisable* en aiguilles brillantes, incolore, à réaction fortement alcaline. — *Très soluble* dans l'eau. — *Volatil.* — *Altérable* à l'air, à la manière du monosulfure de sodium.

877. Préparation par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré. — Cette préparation est calquée sur celle du monosulfure de sodium (§ 824).

On place dans un flacon de Woulf un volume mesuré de solution aqueuse et concentrée d'ammoniaque, et l'on fait passer dans le liquide un courant de gaz sulfhydrique que l'on prolonge tant que le gaz se trouve absorbé. Il se forme ainsi du sulfhydrate de sulfure d'ammonium $S^2(AzH^4)H$ ou AzH^4S,HS. On ajoute à ce composé un volume d'ammoniaque concentrée, égal à celui qui a servi à le former; la liqueur tient alors en dissolution du sulfhydrate d'ammoniaque :

$$S^2(AzH^4)H + AzH^3 = S^2(AzH^4)^2.$$

La solution ainsi obtenue est très usitée comme réactif. Pour cet emploi, on la prépare le plus souvent en ajoutant au sulfhydrate de sulfure une quantité d'ammoniaque un peu moindre que celle qu'il contient, la présence d'un excès de sulfhydrate de sulfure dans le réactif, présentant moins d'inconvénients que celle d'un excès d'ammoniaque, parce que cette dernière intervient pour modifier les réactions.

On emploie aussi comme réactif le sulfhydrate de sulfure d'ammonium $S^2(AzH^4)H$, c'est-à-dire le produit direct de la saturation de l'ammoniaque par l'hydrogène sulfuré. Ce sel présente l'inconvénient de dégager, en pure perte dans la plupart des cas, la moitié de son hydrogène sulfuré, qui vicie dès lors l'atmosphère du laboratoire. Quand on le fait réagir sur un sel de manganèse, par exemple, il donne du sulfure de manganèse et de l'hydrogène sulfuré, tandis que le sulfhydrate d'ammoniaque ne donne aucun dégagement gazeux dans les mêmes conditions (voy. § 827 et § 830) :

$$SO^3,MnO + S^2(AzH^4)H = SO^3,AzH^4O + MnS + HS;$$

$$SO^3,MnO + AzH^4S = SO^3,AzH^4O + MnS.$$

878. Propriétés. — Le sulfhydrate d'ammoniaque est décomposé par l'oxygène de l'air. Il se forme d'abord de l'ammoniaque, de l'eau et du bisulfure d'ammonium :

$$2\,S^2(AzH^4)^2 + 2O = 2\,S^2AzH^4 + 2\,AzH^3 + 2HO,$$

puis, l'oxygène continuant à intervenir, des sulfures de plus en plus sulfurés prennent naissance, du soufre se dépose et de l'hyposulfite d'ammoniaque se forme. Les liqueurs ainsi altérées,

ssèden tune teinte jaune caractéristique; traitées par l'acide orhydrique, elles fournissent un abondant dépôt de soufre. La solution altérée, chargée de polysulfure et de soufre, pré- te des propriétés particulières qui la font rechercher dans cer- s cas, par exemple lorsqu'il s'agit de dissoudre divers sulfures, sulfure d'étain notamment, lequel est soluble uniquement qu'il se trouve à son maximum de sulfuration. Dans ce cas, st préférable d'ajouter, à du sulfhydrate d'ammoniaque pur, soufre pulvérisé, de maintenir en contact pendant quelque ps en agitant fréquemment, de laisser déposer et de décanter; obtient ainsi un réactif de composition constante, ce qui ne rait exister lorsqu'on se sert de sulfhydrate d'ammoniaque plus moins altéré à l'air.

79. Essai. — Pour être propre aux opérations analytiques ordinaires, la tion de sulfhydrate d'ammoniaque doit présenter les caractères suivants: possède une odeur particulière, très marquée, et est incolore ou très fai- ent colorée en jaune. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle dégage abon- ment de l'hydrogène sulfuré, mais ne produit aucun précipité (*métaux*), out au moins ne fournit qu'un dépôt laiteux et peu abondant de soufre. orée à sec, elle ne laisse aucun résidu (*matières fixes*). Elle ne précipite le sulfate de magnésie, non plus que le chlorure de calcium (*ammoniaque e, carbonates alcalins*).

4.

BARYUM

Équiv. : Ba = 68,5. *P. atom.* : Ba = 137.

A. — Baryte.

Équiv. : BaO = 76,5. *F. atom.* : BaO = 153.

Synonymes : Terre pesante, protoxyde de baryum, baryte caustique. — *Masse reuse*, grise, à saveur brûlante et alcaline, découverte par Scheele en 1774. — *nsité* : 5,45. — *Fusible* seulement aux températures les plus élevées. — Très avide au et se transformant en hydrate de baryte avec un dégagement de chaleur con- érable.

PRÉPARATION

881. Par l'azotate de baryte. — On introduit 60 grammes zotate de baryte (§ 892) dans une cornue de grès ou mie

de porcelaine, que l'on place dans un fourneau à réverbère et que l'on chauffe au rouge. L'azotate de baryte se décompose en baryte, hypoazotide et oxygène :

$$AzO^5,BaO = BaO + O + AzO^4.$$

La baryte s'attache aux parois de la cornue et les attaque en se chargeant de matières étrangères. Cet inconvénient est moins marqué dans un vase de porcelaine que dans un vase de grès. On diminue son importance en brusquant la réaction. On porte donc rapidement la cornue au rouge blanc, afin de parfaire la décomposition de l'azotate, puis on bouche exactement son orifice et on la laisse refroidir. On la brise enfin pour extraire la baryte qu'elle contient.

Celle-ci doit être rapidement soustraite à l'action de l'humidité et de l'acide carbonique de l'air.

Si la température n'a pas été suffisamment élevée, la baryte contient de l'azotite de baryte et du bioxyde de baryum.

882. Par le carbonate de baryte. — Le carbonate de baryte naturel, la *withérite* des minéralogistes, est très peu décomposable par la chaleur : sa tension de dissociation, même au rouge blanc, est extrêmement faible. On peut cependant le décomposer totalement en entraînant ou en détruisant le gaz carbonique mis en liberté : la tension de ce gaz, dans l'atmosphère du récipient où l'on opère, étant alors rendue inférieure à la tension de dissociation, la décomposition du sel cesse d'être limitée par une action inverse et s'accomplit jusqu'au bout (voy. *Chaux*, § 900). On peut atteindre ce résultat en chauffant le carbonate de baryte dans un courant de vapeur d'eau; mais on préfère généralement la méthode suivante, qui est basée sur la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone par le charbon, et qui consiste à faire agir la chaleur sur un mélange intime de carbonate de baryte et de charbon en poudre.

On triture ensemble 100 grammes de carbonate de baryte naturel, très finement pulvérisé, et 10 grammes de noir de fumée calciné (§ 798); on ajoute peu à peu au mélange l'empois obtenu en chauffant 2 grammes d'amidon dans 30 centimètres cubes d'eau, et on forme avec le tout une masse plastique, bien homogène. On dessèche cette masse, on la divise en fragments, on l'introduit

s un creuset de terre, en la recouvrant de quelques fragments charbon. On ferme exactement le creuset, on le place dans fourneau à réverbère et on le chauffe au rouge vif pendant heure ou deux. Il se dégage de l'oxyde de carbone et la bareste dans le creuset :

$$CO^2,BaO + C = 2CO + BaO.$$

n laisse refroidir le creuset bouché, on enlève les fragments de rbon qui avaient été placés à sa partie supérieure pour abber l'oxygène de l'air pénétrant jusqu'au produit, et on rme dans des flacons la masse qu'ils recouvrent.

ette méthode fournit de la baryte mélangée du charbon emyé en excès. Elle convient surtout pour la préparation de l'hyte de baryte qui peut être séparé du charbon au moyen de u.

B. — Hydrate de baryte.

Équiv. : $BaHO^2$ ou BaO,HO = 85,5. *F. atom.* : $BaH^2O^2 = 171$.

Cristaux incolores, dérivés d'un *prisme droit à base carrée*, contenant 9 équivats d'eau de cristallisation en plus de l'équivalent d'eau de constitution, soit tout 10 équivalents d'eau : BaO,HO + 9HO. — *Densité* : 2,188. — *Efflorescent* ns l'air sec en perdant 8 équivalents d'eau. — *Fusible* à 78°,5. Perd 8 équivats d'eau quand on le chauffe à 100°, perd le 9e au rouge ; ne perd pas son eau de nstitution, même au rouge vif. — *Solubilité* : 100 parties d'eau dissolvent à l'état ydrate 1,5 parties d'oxyde de baryum à 0° ; 2,89 parties à 15° ; 11,75 parties 50° ; 90,77 parties à 80°.

84. Préparation par la baryte. — On laisse tomber une te quantité d'eau sur des fragments de baryte caustique, en t soin de ne pas en verser assez pour baigner la baryte dans iquide. La masse s'échauffe fortement, et de l'eau se vola-e ; l'élévation de température peut même porter jusqu'au ge le produit, et déterminer la fusion de l'hydrate $BaHO^2$. On te l'eau peu à peu, jusqu'à transformation de toute la baryte stique en hydrate. Cette transformation se manifeste par gonflement considérable de la matière, qui se délite et devient che et pulvérulente. On délaye ensuite la masse dans un poids u égal à celui de la baryte employée et on porte à l'ébullition. ydrate de baryte se dissout. On filtre la liqueur bouillante s un entonnoir chaud et, par refroidissement, elle abandonne

des grandes tables incolores d'hydrate cristallisé. Pour obtenir une liqueur limpide, il est bon de filtrer dans un vase dont l'orifice étroit est presque complètement fermé par la douille de l'entonnoir, dans un matras ou un ballon par exemple; on évite ainsi l'intervention de l'anhydride carbonique de l'air qui précipiterait rapidement du carbonate de baryte.

On décante la liqueur contenant la plus grande partie des matières étrangères solubles de la baryte caustique (chaux, strontiane, etc.), on égoutte rapidement les cristaux et on les essore entre des feuilles de papier à filtrer, en évitant l'accès de l'air. Enfin on les conserve dans des vases soigneusement bouchés.

D'ordinaire, cette préparation est faite avec la baryte provenant de la calcination du carbonate de baryte en présence du charbon (§ 882). Dans ce cas, le charbon en excès reste sur le filtre avec le carbonate de baryte non décomposé et les autres matières insolubles.

885. Eau de baryte. — La dissolution aqueuse d'hydrate de baryte, est un réactif fort usité. On la prépare en dissolvant l'hydrate cristallisé dans 20 fois son poids d'eau chaude, filtrant et conservant dans des flacons bien bouchés.

L'eau de baryte ne doit pas être préparée en dissolvant dans l'eau le produit direct de l'hydratation de la baryte caustique; elle contiendrait, en effet, dans ce cas, les matières salines et la strontiane que retient l'eau-mère de la cristallisation de l'hydrate. Pour avoir un réactif complètement pur, il est même nécessaire de multiplier les cristallisations de l'hydrate de baryte avant de préparer sa solution aqueuse au vingtième.

L'eau de baryte pure, additionnée d'acide sulfurique en excès et filtrée, fournit une liqueur limpide qui, évaporée à siccité, ne laisse pas de résidu.

C. — Chlorure de baryum.

Équiv. : BaCl = 104. *F. atom.* : $BaCl^2$ = 208.

886. *Sel incolore*, cristallisant en prismes rhomboïdaux droits, avec 2 équivalents d'eau, BaCl + 2 HO, qu'il perd sous l'influence de la chaleur, partiellement dès 50°, complètement à 120°. — *Densité* : 3,054. — *Solubilité* : 100 parties d'eau solvent 30,9 parties de sel supposé anhydre à 0° ; 35,7 parties à 20°; 58,8 p à 100°; 60,1 à 104°,1, température d'ébullition de la solution saturée. — Tox

PRÉPARATION

7. Par le carbonate de baryte naturel. — On ajoute peu à peu de
le chlorhydrique à du carbonate de baryte pulvérisé et délayé dans une
lle de porcelaine avec 10 fois son poids d'eau. Un vif dégagement d'an-
de carbonique se produit. On continue à verser l'acide dans le mélange
agité, tant qu'une nouvelle affusion de réactif provoque une nouvelle
escence. On porte ensuite le mélange à l'ébullition et on y ajoute un
de carbonate de baryte. Ce dernier sature d'abord complètement l'acide
hydrique ajouté en excès, puis précipite le fer, le plomb, l'alumine, etc.
olonge l'ébullition en présence du carbonate de baryte, jusqu'à ce que
queur claire reste limpide après addition d'eau de baryte. On filtre et on
à l'eau bouillante le résidu resté sur le filtre. Les liqueurs réunies sont
évaporées jusqu'à ce qu'elles commencent à déposer du sel à l'ébulli-
puis abandonnées au refroidissement. Le chlorure de baryum se sépare
bles brillantes. On décante; on essore le sel et on le fait cristalliser une
de fois par dissolution dans l'eau chaude, en concentrant jusqu'à ce que
ueur bouillante marque 1,32 au densimètre (35° Baumé) et laissant
idir lentement. Le sel égoutté et essoré est séché à l'air, entre des feuil-
e papier à filtrer.
ir assurer la précipitation des métaux à sulfures insolubles, il est avan-
x d'ajouter au liquide neutre, en ébullition avec le carbonate de baryte,
u de sulfure de baryum. Après filtration, on fait bouillir la liqueur avec
tit excès d'acide chlorhydrique qui détruit toute trace de sulfure resté
ssolution, on filtre et on évapore.

8. Par le sulfure de baryum. — Le sulfure de baryum
enant de la réduction du sulfate de baryte par le charbon
91) peut servir également à préparer le chlorure de baryum.
rès en avoir mis de côté un vingtième environ, dont l'usage
indiqué plus loin, on introduit le sulfure de baryum brut,
re mélangé de charbon en excès, dans un appareil à préparer
rogène sulfuré (§ 633), avec 10 fois son poids d'eau, et on
se le tube à dégagement de façon à utiliser l'hydrogène sul-
qui se dégagera, ou tout au moins de façon à s'en débarrasser
en être incommodé : on l'absorbe dans un lait de chaux ou
une solution alcaline, par exemple.
verse par très petites portions de l'acide chlorhydrique dans
areil. Le sulfure de baryum étant soluble, la réaction de
le sur ce sel s'effectue brusquement au contact des deux
urs. On agite l'appareil avant chaque addition d'acide, pour
que celles-ci ne se superposent en deux couches qui

réagiraient trop violemment à un moment donné. Le sulfure de baryum se change ainsi peu à peu en chlorure. Lorsqu'une nouvelle addition d'acide ne provoque plus de réaction, on verse le contenu de l'appareil dans une capsule de porcelaine et on le porte à l'ébullition sous une cheminée bien ventilée; la réaction s'achève, le gaz sulfhydrique dissous se dégage, et le soufre précipité, provenant de la décomposition des polysulfures de baryum existant dans le sulfate réduit par le charbon, s'agglomère. On ajoute à la solution bouillante le sulfure de baryum mis à part et dissous dans l'eau; on le fait intervenir en quantité suffisante pour rendre la liqueur alcaline, ce qui provoque la séparation de la plus grande partie des métaux étrangers. On filtre. On fait bouillir le liquide filtré avec un léger excès d'acide chlorhydrique qui détruit le sulfure resté en dissolution. On filtre de nouveau; enfin on évapore la solution pour la faire cristalliser comme il a été dit plus haut (§ 887).

889. Purification et essai. — Le chlorure de baryum employé comme réactif doit être soumis à des cristallisations suffisamment répétées pour que l'eau-mère, additionnée d'un excès d'acide sulfurique et filtrée, fournisse un liquide ne laissant aucun résidu à l'évaporation.

Le sel pur est incolore, sans action sur le tournesol. Sa solution ne se colore pas par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque (*métaux*). Enfin l'acide sulfurique dilué donne avec lui le caractère qui vient d'être indiqué, c'est-à-dire qu'il précipite toute la matière fixe.

D. — Sulfure de baryum.

Équiv.: BaS = 84,5. *F. atom.*: BaS = 169.

890. *Composé incolore*, soluble dans l'eau, avec laquelle il forme un hydrate cristallisé BaS + 6 HO. — *Très soluble* dans l'eau chaude. — *Toxique.*

891. Préparation par le sulfate de baryte et le charbon. — On fait un mélange intime de 120 grammes de sulfate de baryte, de 30 grammes de charbon de bois, tous deux très finement pulvérisés, et de 5 grammes de colophane; on y ajoute peu à peu, en triturant, de l'empois d'amidon obtenu en portant à l'ébullition 2 grammes d'amidon délayés dans 30 grammes d'eau, et on fait avec le tout une masse plastique et homogène. On divi

te masse en boulettes de la grosseur d'une petite noisette
e l'on introduit dans un creuset (fig. 286); on les recouvre
charbon concassé, et on ferme le creuset avec un couvercle
pliquant exactement sur ses bords.

Fig. 286.
Sulfure de baryum.

place le creuset sur un fromage dans
fourneau à réverbère et on le chauffe,
cement d'abord, en l'entourant de
lques charbons. Le mélange se des-
he lentement. La vapeur d'eau ayant
sé de se dégager, on ajoute du char-
dans le fourneau et on chauffe au
ge vif. La colophane et l'amidon,
tières organiques, se détruisent tout
bord, en donnant des produits de
composition intermédiaires, qui pé-
rent la masse et y laissent finalement un résidu de charbon
s divisé. Sous l'influence de ce dernier, le sulfure de baryum
forme par réduction du sulfate :

$$SO^3,BaO + 4\,C = BaS + 4\,CO.$$

l se produit en même temps de l'oxyde de baryum en petite
ntité. Pour terminer la réaction, on ferme tous les orifices
fourneau et on laisse refroidir lentement.

On peut encore chauffer fortement pendant un temps un peu
s considérable, une heure ou une heure et demie, enlever le
uset du feu, puis le laisser refroidir à l'air en le maintenant
n fermé.

Le charbon disposé dans le creuset, au-dessus de la matière,
pêche l'oxygène de l'air d'atteindre celle-ci et de la décom-
er. Le produit froid est séparé de ce charbon; étant très alté-
le il doit être conservé dans des vases bien clos ou employé
médiatement.

La réaction qui donne naissance au sulfure de baryum, dans ces
ditions, est tout à fait analogue à celle au moyen de laquelle
prépare souvent les sulfures alcalins (§ 797 et § 823). Comme
le-ci, elle donne toujours naissance simultanément à des
ysulfures qui colorent le produit.

E. — Azotate de baryte.

Équiv. : $AzBaO^6$ ou $AzO^5,BaO = 138,5$. *F. atom.* : $BaAz^2O^6 = 277$.

892. *Sel incolore*, cristallisé en octaèdres réguliers, sans eau de cristallisation. — *Densité* : 3,24. — Décrépite par la chaleur, puis fond et se décompose au rouge en laissant un résidu de baryte. — *Solubilité* : 5,2 parties dans 100 parties d'eau à 0°; 9,2 parties à 20°; 32,2 parties à 100°; 34,8 à 101°,9, température d'ébullition de la solution saturée. — Légèrement déliquescent. — *Toxique*.

893. Préparation par le carbonate de baryte. — Cette préparation se fait exactement comme celle du chlorure de baryum (§ 887), en substituant seulement l'acide azotique à l'acide chlorhydrique. L'évaporation de la liqueur est continuée jusqu'à ce que le sel commence à se séparer. Par refroidissement, l'azotate de baryte cristallise. Pour obtenir des cristaux bien nets, l'évaporation de la liqueur doit être poussée jusqu'à ce que la liqueur bouillante marque 1,14 au densimètre (18° Baumé).

La purification de l'azotate de baryte est également calquée sur celle du chlorure correspondant. Le sel pur doit présenter les mêmes caractères que le chlorure de baryum pur (§ 889).

894. Par le sulfure de baryum. — On opère comme pour la préparation du chlorure (§ 888). Il est bon cependant de diluer préalablement l'acide azotique de 2 ou 3 fois son volume d'eau, pour éviter son action oxydante sur les composés du soufre.

Le sel est purifié de la même manière que le chlorure de baryum obtenu par le sulfure. Les conditions de sa cristallisation ont été données ci-dessus.

F. — Carbonate de baryte.

Équiv. : $CBaO^3$ ou $CO^2,BaO = 98,5$.

P. mol. : $C^2Ba^2O^6$ ou $C^2O^4,2BaO = CBaO^3 = 197$.

895. *Sel incolore*, cristallisable en prismes rhomboïdaux droits, isomorphe avec le carbonate de chaux. — *Densité* : 4,29. — Faiblement décomposé au rouge vif. — *Solubilité* : 1 partie dans 14137 parties d'eau à 16°; dans 15421 parties à 100°. — Réaction *alcaline*.

896. Préparation par le chlorure de baryum. — Le carbonate de baryte naturel constitue la matière première la plus usitée aujourd'hui pour la

paration des composés barytiques. Il est toujours impur et impropre, par séquent, aux usages analytiques. Pour avoir le carbonate de baryte , on le précipite d'un sel de baryte soluble, au moyen du carbonate de le.

n dissout dans l'eau, d'une part, du chlorure de baryum pur (§ 889), et, tre part, du carbonate de soude pur (§ 842). On porte à l'ébullition la mière solution dans laquelle on verse ensuite peu à peu la seconde, jus- ce qu'une nouvelle affusion cesse de provoquer la formation d'un préci- . On supprime le feu et on laisse déposer. On décante la liqueur claire, n lave le précipité à l'eau bouillante par décantation et filtration (§ 374), u'à ce que l'eau de lavage acidulée par l'acide azotique, ne se trouble par l'azotate d'argent. On verse enfin toute la masse sur le filtre, on l'é- te et on la sèche à l'étuve entre des doubles de papier à filtrer.

a substitution du carbonate d'ammoniaque additionné d'ammoniaque au onate de soude présente l'avantage de ne laisser dans la liqueur que des ammoniacaux qui sont volatils, et dont on peut, après le lavage, assurer isparition en chauffant fortement le carbonate de baryte obtenu.

ur l'analyse, il est avantageux de conserver le carbonate de baryte hu- et en suspension dans l'eau. On enferme alors dans un flacon le résidu ernier lavage et, au moment du besoin, on agite ce flacon avant de pré- une portion de son contenu. Quand on l'emploie sous cette forme, le onate de baryte présente une rapidité d'action plus grande que lorsqu'il desséché.

carbonate de baryte pur, traité par un excès d'acide sulfurique pur et , donne un précipité de sulfate et une liqueur qui, filtrée, ne laisse n résidu quand on l'évapore à sec. Il ne se colore pas par l'hydrogène ré.

97. Par le sulfate de baryte et le carbonate de soude. On introduit dans une capsule de porcelaine 30 grammes de ate de baryte finement pulvérisé, 50 grammes de carbonate de de cristallisé et 150 grammes d'eau. On porte à l'ébullition, l'on maintient pendant une heure, en remplaçant de temps emps l'eau volatilisée. Le sulfate de baryte est attaqué; il se ne du carbonate de baryte et du sulfate de soude (Dulong) :

$$CO^2,NaO + SO^3,BaO = CO^2,BaO + SO^3,NaO.$$

n verse le mélange sur un filtre : le sulfate de soude passe s la liqueur, tandis que le carbonate de baryte reste sur le e. On le lave à l'eau bouillante.

e carbonate de baryte ainsi obtenu, retient toujours un peu sulfate de baryte non décomposé.

ette réaction trouve surtout son application en analyse.

5.

STRONTIUM

Équiv. : Sr = 43,75. *P atom.* : Sr = 87,5.

898. Les productions de l'oxyde, du sulfure et des sels du strontium sont à peu près identiques à celles des composés barytiques correspondants.

6.

CALCIUM

Équiv. : Ca = 20. *P. atom.* : Ca = 40.

A. — Chaux.

Équiv. : CaO = 28. *F. atom.* : CaO = 56.

899. *Synonymes* : Oxyde de calcium, chaux vive, chaux grasse. — *Masse blanche*, amorphe, se combinant à l'eau en donnant un hydrate à réaction alcaline. — *Densité* : 3,18. — *Infusible* et *fixe*.

900. Préparation par le carbonate de chaux. — Au fond d'un grand creuset de terre, on pratique, au moyen d'une pointe de fer, un trou vertical de 4 ou 5 millimètres de diamètre, et sur son bord on creuse quelques encoches, de telle manière que de l'air pénétrant dans le creuset par le trou inférieur puisse s'échapper à la partie supérieure, alors même que le creuset est muni de son couvercle. On garnit complètement le creuset de fragments de carbonate de chaux (craie ou mieux marbre blanc concassé), et on le place au milieu d'un fourneau à réverbère, en juxtaposant son orifice inférieur avec l'un des trous de la grille. On chauffe au rouge. Le carbonate de chaux est décomposé en chaux, qui reste dans le creuset, et gaz carbonique qui s'échappe :

$$CO^2,CaO = CaO + CO^2.$$

Le courant d'air qui s'établit dans le creuset facilite la réaction; il permet de la rendre complète en élevant beaucoup moins température que si le gaz carbonique produit séjournait au

de la masse solide. Quand, en effet, le carbonate de chaux, té à une température modérée mais suffisante pour commencer dissociation, se trouve dans une atmosphère où le gaz carbo- ue possède une tension égale à la tension de dissociation à cette pérature, la réaction s'arrête; elle se continue au contraire, qu'à la destruction totale du carbonate de chaux, si un gaz ou vapeur, de l'air dans le cas actuel, vient déplacer le gaz bonique et, par suite, diminuer la tension de ce gaz dans l'atmo- ère ambiante.

eux pots à fleurs, superposés par leurs larges ouvertures *. Oxyde de cuivre*), peuvent remplacer le creuset dans cette ration et contenir une quantité de chaux plus grande.

e carbonate de chaux, après avoir été porté au rouge-cerise s toute sa masse, a perdu son acide carbonique; on laisse re- dir et on conserve les fragments de chaux dans des flacons tement fermés à l'accès de l'air humide.

orsque la décomposition a été complète, le produit est soluble, s effervescence, dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique.

B. — Hydrate de chaux.

Équiv. : $CaHO^2$ ou $CaO,HO = 37$. *F. atom.* : $CaH^2O^2 = 74$.

Synonymes : Chaux éteinte, hydrate d'oxyde de calcium. — *Composé* fortement alin, cristallisable, mais se présentant d'ordinaire sous la forme d'une poudre nche. — *Densité :* 2,078. — *Décomposable* par la chaleur : commence à perdre son vers 400°, et se change en chaux vive au rouge. — *Solubilité* dans l'eau plus nde à froid qu'à chaud : 1 partie dans 650 parties d'eau à 0°; dans 778 parties 5°; dans 1340 parties à 100°.

2. Préparation par la chaux vive et l'eau. — On verse les fragments de chaux, de l'eau en quantité suffisante pour mbiber, mais insuffisante cependant pour qu'une portion du de reste à leur contact sans les pénétrer par capillarité. u se combine à la chaux avec un dégagement de chaleur con- rable, qui provoque la volatilisation d'une partie du liquide. même temps la masse se fendille, se gonfle fortement et se ge en une matière pulvérulente, volumineuse, très blanche. s morceaux non désagrégés subsistent, on les arrose de nou- en évitant toujours l'emploi d'un excès d'eau.

L'hydrate de chaux pulvérulent absorbe rapidement l'acide carbonique de l'air, aussi doit-il être conservé en vase clos.

Si l'on fait intervenir une trop grande proportion d'eau, si, par exemple, on baigne dans l'eau les fragments de chaux, l'hydratation, autrement dit l'*extinction* de la chaux, se fait très lentement; le liquide inactif dans la réaction absorbe la chaleur dégagée par celle-ci et empêche l'échauffement de la masse. De plus, l'hydrate obtenu est mouillé d'eau en excès que la chaleur de la réaction n'a pu expulser.

La chaux pure, dite *chaux grasse*, donne seule les phénomènes précédents. La chaux impure, dite *chaux maigre*, qui contient en proportion plus ou moins considérable des matières étrangères, de la silice et de l'alumine particulièrement, ne se gonfle que fort peu ou même pas du tout sous l'influence d'une quantité d'eau convenable; elle ne *foisonne* pas.

903. Eau de chaux. — La solution aqueuse de chaux hydratée est un réactif fort usité. On l'obtient en délayant de la chaux récemment éteinte dans 40 ou 50 fois son poids d'eau distillée, agitant à plusieurs reprises, puis laissant reposer. L'eau se sature d'hydrate de chaux, mais se charge surtout des sels ou oxydes plus solubles qui se trouvaient dans la chaux, notamment des sels de potasse et de strontiane. On décante cette eau et on la remplace une ou deux fois par des quantités semblables d'eau distillée; ces liqueurs entraînent toutes les matières solubles et sont rejetées. Si l'on veut avoir de l'eau de chaux pure, on doit continuer les lavages tant que les liquides, sursaturés par l'acide azotique, précipitent par l'azotate d'argent. On verse ensuite sur l'hydrate de chaux lavé un poids d'eau distillée 100 fois plus grand que celui de la chaux employée pour le préparer; on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps, enfin on laisse reposer. La liqueur claire décantée est l'eau de chaux. Elle contient à 15°, $1^{gr},285$ d'oxyde de calcium par litre. Elle précipite abondamment par le carbonate de soude, et possède une réaction fortement alcaline; elle se trouble quand on la porte à 100°, l'hydrate étant moins soluble à chaud qu'à froid.

L'eau de chaux perd ses propriétés si on ne la conserve soigneusement à l'abri de l'air : elle absorbe, en effet, le

bonique de l'atmosphère, en laissant déposer à l'état de carnate insoluble toute la chaux qu'elle contient (§ 556).

On désigne sous le nom de *lait de chaux* une bouillie claire tenue en délayant dans l'eau de la chaux récemment éteinte, et cantant pour séparer les matières minérales étrangères plus ses, qui se sont séparées après quelques instants de repos, rs que l'hydrate de chaux est encore tout entier en suspension.

C. — Hypochlorite de chaux.

Équiv. : $ClCaO^2$ ou $ClO,CaO = 71,5$. *F. atom.* : $\dot{C}a\dot{C}l^2\dot{O}^2 = 143$.

Le mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et d'hydrate de aux qui est connu sous le nom de *chlorure de chaux* est beaucoup plus important par ses applications que l'hypochlorite de chaux pur. C'est de ce mélange que n s'occupera ici.

905. Chlorure de chaux solide. — Le chlorure de chaux solide résulte action du chlore gazeux sur l'hydrate de chaux, à froid. Il se prépare cilement en opérant sur peu de matière. Il jouit des propriétés caractéris- es des chlorures décolorants (§ 833). Les méthodes employées pour appré- sa valeur constituent la *chlorométrie* (voy. ce mot).

906. Chlorure de chaux liquide. — Ce composé est le pro- t de la dissolution dans l'eau du chlorure de chaux solide.

n l'obtient en triturant dans un mortier de porcelaine grammes de chlorure de chaux, en ajoutant de l'eau peu à peu, manière à faire une bouillie homogène de plus en plus claire. laisse déposer pendant quelques minutes les fragments les plus mineux, et on décante l'eau qui entraîne les parties les plus es. On ajoute de nouveau de l'eau sur le résidu après l'avoir ré, et on décante encore. On continue ainsi en employant, r la quantité de chlorure indiquée, 2250 grammes d'eau. Les eurs, mélangées et filtrées, donnent la solution, peu con- rée, ordinairement employée comme décolorant; sous l'in- nce des acides, elles dégagent environ 2 fois leur volume de re.

e chlorure de chaux liquide ne renferme que fort peu de ux hydratée, cette dernière n'étant que très faiblement soluble s l'eau (§ 901); la presque totalité de la chaux du chlorure de reste sur le filtre.

On peut préparer directement du chlorure de chaux liquide par l'action du chlore sur un lait de chaux. On éteint 20 grammes de chaux vive que l'on transforme en lait de chaux (§ 903) avec 250 centimètres cubes d'eau, et que l'on place dans un vase de forme allongée, une éprouvette à pied par exemple. Au moyen d'un tube plongeant au fond de l'éprouvette, on fait passer dans le mélange un courant de chlore (§ 644) préalablement lavé à l'eau. Le chlore est absorbé par l'hydrate de chaux avec formation d'hypochlorite et de chlorure de calcium :

$$2\,CaO,HO + 2\,Cl = CaCl + ClO,CaO + 2\,HO.$$

Il est nécessaire d'empêcher l'élévation de la température du mélange par la chaleur due à la réaction : dès 35° ou 40°, l'hypochlorite de chaux s'altère en donnant du chlorate de chaux (§ 806). Dans ce but, on plonge l'éprouvette dans un vase rempli d'eau froide.

La chaux entre peu à peu en dissolution. On arrête la réaction avant sa disparition complète, un excès de chlore provoquant la destruction du produit. On filtre.

D. — Phosphate dicalcique.

Équiv. : PCa^2HO^8 ou $PO^5,HO,2\,CaO = 136 = PGaHO^4$.

907. *Sel incolore*, obtenu à la température ordinaire en petits cristaux brillants dérivés d'un prisme rhomboïdal oblique, contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation, et devenant anhydres à 100°. — *Solubilité* dans l'eau presque nulle ; sensiblement décomposé par ce liquide, surtout à chaud.

908. Préparation par le phosphate disodique et le chlorure de calcium. — On dissout 100 grammes de phosphate disodique cristallisé dans 700 centimètres cubes d'eau, et on ajoute à la liqueur 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On dissout, d'autre part, 65 grammes de chlorure de calcium cristallisé dans 250 grammes d'eau. Les deux liqueurs étant froides et filtrées, on les mélange et on laisse en contact pendant vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter de temps en temps. On décante la liqueur claire, on lave rapidement à l'eau froide le précipité cristallin formé, on le recueille sur un filtre et on le

èche à l'air. Il est plus avantageux de séparer, de laver et d'es-
orer le produit sur un tampon de coton ou d'amiante, en s'ai-
ant de la trompe.

Lorsqu'on supprime l'addition d'acide chlorhydrique, on obtient
u phosphate dicalcique toujours mélangé de phosphate trical-
que; ce mélange, moins nettement cristallin que le phosphate
calcique pur, se sépare et se lave beaucoup plus difficilement.
est d'ailleurs toujours possible, en neutralisant la liqueur filtrée
ar le carbonate de soude, de recueillir, à l'état de phosphate
ibasique de chaux, la faible quantité d'acide phosphorique main-
nue dans les eaux-mères par l'acide chlorhydrique.

Les lavages ne doivent jamais être faits à l'eau chaude, à
use de la rapide altération que subirait le produit dans ces
nditions.

On peut remplacer les 65 grammes de chlorure de calcium
istallisé par 32 grammes de chlorure de calcium fondu. Dans
cas, le sel contenant toujours un peu d'oxychlorure (§ 912),
faut neutraliser exactement la solution, par addition d'une
antité convenable d'acide chlorhydrique, avant de la mélanger
phosphate de soude.

909. Par le phosphate de chaux des os. — On traite les
ndres d'os pulvérisées, par de l'acide chlorhydrique dilué de
ois son volume d'eau. On ajoute peu à peu l'acide sur la poudre
agitant. La quantité d'acide employée ne doit être que peu
périeure à celle qui est nécessaire pour dissoudre toute la
atière. On filtre. On ajoute une solution de carbonate de soude
la liqueur, pour la neutraliser, jusqu'à ce que le précipité
mé d'abord, cesse de se redissoudre par l'agitation. On ajoute
suite de l'acide chlorhydrique en quantité strictement néces-
re pour redissoudre le précipité. On mesure alors ou on pèse
liqueur, on en met à part un tiers, et on neutralise les deux
tres tiers en y versant par parties une dissolution de carbonate
soude, jusqu'à ce que le magma formé ait, après agitation éner-
que, une réaction alcaline sensible au tournesol. On réunit alors
troisième tiers aux deux autres. On ajoute au mélange la faible
antité d'acide chlorhydrique nécessaire pour lui communiquer
e réaction franchement acide, et on laisse en contact, pendant
ngt-quatre heures, en agitant fréquemment.

Le précipité cristallin est ensuite lavé et séché comme il a été dit plus haut (§ 908).

E. — Chlorure de calcium.

Équiv. : CaCl = 55,5. *F. atom.* : $CaCl^2$ = 111.

910. Sel anhydre. — *Synonyme :* Phosphore de Homberg. — *Matière solide*, blanche, phosphorescente, extrêmement avide d'eau et déliquescente. — *Densité* : 2,16. — *Fusible* vers 300°. — *Soluble* dans l'eau avec dégagement de chaleur.

Hydrate a 6 équivalents d'eau : CaCl + 6 HO. — *Prismes hexagonaux* incolores, déliquescents. — *Densité :* 1,701. — *Fusible* à 34°. — *Perdant* 4 *équivalents d'eau* à froid dans le vide sec, ou sous l'influence de la chaleur; la déshydratation n'est complète qu'au-dessus de 200°. — *Solubilité* dans l'eau très considérable, avec absorption de chaleur : 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 49,6 parties de sel supposé sec; 66 parties à 15°; 154 parties à 99°. La solution saturée bout à 180°.

911. Préparation par le carbonate de chaux et l'acide chlorhydrique. — On utilise d'ordinaire pour cette préparation la liqueur que l'on retire, comme résidu, des appareils à gaz carbonique (§ 753).

On place cette liqueur dans une capsule de porcelaine et on l'additionne de 2 ou 3 grammes de *chlorure de chaux*; le chlore dégagé de cette substance par l'acide chlorhydrique en excès, peroxyde la petite quantité de fer que contient le mélange. On chauffe alors ce dernier, puis on ajoute peu à peu, en agitant, du lait de chaux (§ 903), jusqu'à ce que le liquide ait acquis une légère réaction alcaline : la chaux neutralise l'acide chlorhydrique en excès et précipite le sesquioxyde de fer. On porte à l'ébullition et on filtre. La solution limpide est amenée par évaporation à posséder, bouillante, une densité égale à 1,38 (40° Baumé) en été, à 1,53 (50° Baumé) en hiver, ou plus grossièrement à avoir la consistance sirupeuse. Lorsqu'elle est ensuite abandonnée au refroidissement dans la capsule recouverte d'une lame de verre, elle laisse déposer peu à peu des prismes hexagonaux, volumineux, contenant 6 équivalents d'eau CaCl + 6 HO. Toutefois, les solutions de chlorure de calcium se sursaturant facilement, il arrive que la cristallisation ne s'effectue pas; on la provoque alors par l'addition d'un petit fragment de chlorure de calcium cristallisé. On décante l'eau-mère, et on dessèche les cristaux égouttés, en les exposant quelque temps sous une cloche avec de la chaux vive; on les conserve dans des flacons bien clos pour éviter leur déliquescence sous l'influence de l'humidité de l'air.

Le *chlorure de calcium desséché* est très fréquemment uti-
ıs les laboratoires pour absorber la vapeur d'eau. Il est
t extrêmement avide d'eau et présente une porosité très
e, qui lui donne une grande surface d'action et le rend
lièrement propre à cet usage.

obtient de la même manière que le sel cristallisé, mais en
ıt l'évaporation plus loin. On chauffe la liqueur dans une
e de fer et on poursuit l'action de la chaleur jusqu'au-delà
. A 180°, température d'ébullition de la solution saturée, le
mence à se déposer et à épaissir la masse. On continue à
r et on agite jusqu'à solidification de la matière ; on sur-
alors un peu cette dernière, afin de lui enlever toute trace
dité, mais on s'arrête aussitôt qu'un commencement de
e manifeste, afin de laisser au sel sa légèreté. On ferme la
e au moyen d'un couvercle métallique et on laisse re-
Le chlorure de calcium sec et froid est rapidement détaché
assé, puis enfermé immédiatement dans des vases soi-
nent bouchés.

ılorure de calcium desséché contient toujours de l'oxychlo-
calcium qui lui donne une réaction alcaline ; ce composé
la décomposition partielle du chlorure de calcium par la
d'eau à haute température, avec formation d'acide chlor-
ıe et de chaux.

Le *chlorure de calcium fondu* est usité surtout pour priver
s liquides rares, avec lesquels la forme spongieuse du sel
é entraînerait de trop fortes pertes.

prépare en continuant à chauffer le chlorure de calcium
é (§ 912). Vers 300°, le sel entre en fusion. Lorsqu'il est
ıide, on le coule sur une tôle de fer où il se solidifie sous
de plaque plus ou moins épaisse. On le concasse le plus
ıent possible et on l'enferme.

Par l'action du chlore sur la chaux vive. — Le
ıttaque la chaux portée au rouge, forme du chlorure de
ı et dégage de l'oxygène :

$$CaO + Cl = CaCl + O.$$

On dispose sur un fourneau (fig. 287) un appareil à chlo
dont le tube à dégagement MN est formé de 2 pièces
courbé de manière à le faire communiquer avec un tube
réfractaire NP. Ce dernier contient des fragments de cha
concassée ; il est placé dans un fourneau à tubes et porte e
bouchon que traverse un tube recourbé deux fois, aboutis
une cuve à eau. On chauffe le tube en grès au rouge, p
fait fonctionner doucement l'appareil à chlore. Le gaz arr
contact de la chaux rougie et l'oxygène, expulsant l'air de l
reil, vient se dégager en E où on le recueille.
cet oxygène devient trop fortement mélan
chlore, on arrête l'opération en supprimant
pareil à chlore et on laisse refroidir. La

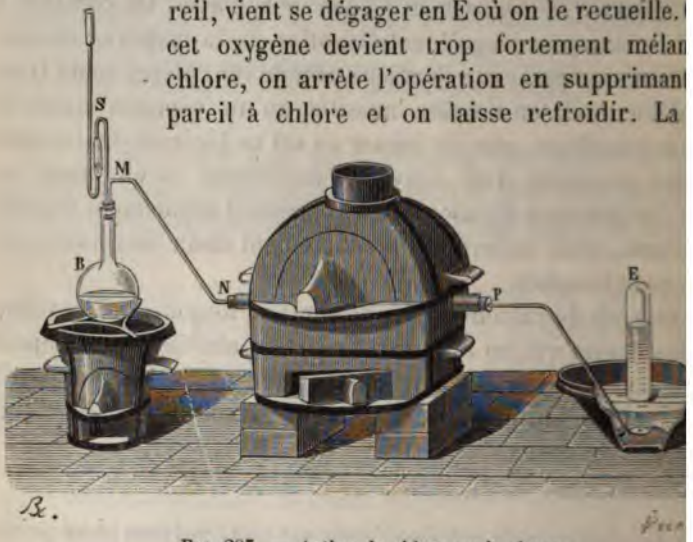


FIG. 287. — Action du chlore sur la chaux.

contenue dans le tube est recouverte d'une couche de chl
de calcium fondu, qu'on peut isoler au moyen de l'eau.

Cette réaction, intéressante au point de vue théorique,
pas, à proprement parler, une préparation du chlorure de calc

2.

MAGNÉSIUM.

Équiv. : Mg = 12. *P. atom.* : Mg = 24.

A. — Magnésie.

Équiv. : MgO = 20. *F. atom.* : MgO = 40.

915. MAGNÉSIE ANHYDRE. — *Synonymes :* Oxyde de magnésium, magnésie calcin

riclase. — *Incolore*, amorphe d'ordinaire, parfois cristallisée en octaèdres régu-
rs. — *Densité :* 3,75. — *Fusible* aux températures les plus élevées.

NÉSIE HYDRATÉE : MgO,HO. — *Synonyme :* Brucite.— Matière blanche, alcaline au
urnesol, amorphe d'ordinaire, parfois cristallisée en rhomboèdres. — *Densité :*
0. — *Solubilité* très faible dans l'eau.

6. PAR LA COMBUSTION DE MAGNÉSIUM. — Si l'on introduit dans une flamme
rémité d'un ruban de magnésium, ce métal prend feu et continue ensuite
ûler à l'air, en produisant de la magnésie. Celle-ci étant portée à une tem-
ture très élevée par la chaleur due à l'oxydation elle-même, devient extrê-
ent lumineuse et donne à la combustion un éclat particulier. La magnésie
ainée dans l'atmosphère ne tarde pas à se déposer en flocons.

17. PAR LA CALCINATION DE L'HYDROCARBONATE DE MAGNÉSIE. — On
remplit un creuset de terre d'hydrocarbonate de magnésie pul-
isé, on le couvre et on le place, sur un fromage, au milieu d'un
neau à réverbère dans lequel on le porte au rouge sombre.
ydrocarbonate perd à la fois de l'eau et du gaz carbonique et se
nge en magnésie anhydre. Cette dernière est d'autant plus lé-
e, que la décomposition a été opérée à une température moins
vée. Au rouge blanc, on obtient un produit fortement contracté,
s'hydrate difficilement et n'est que lentement soluble dans les
les.

La décomposition est complète quand un échantillon, prélevé
la masse et imbibé de quelques gouttes d'eau, se dissout sans
rvescence dans l'acide chlorhydrique.

La grande légèreté de l'hydrocarbonate de magnésie fait qu'on
btient qu'un poids faible de magnésie, en opérant dans des
usets d'un grand volume. Aussi remplace-t-on souvent les creu-
s par des vases en terre, dits *camions*, que l'on remplit et que
superpose l'un à l'autre en les maintenant par un fil de fer,
cun d'eux étant fermé par celui qu'il supporte. Des pots à
rs en terre, disposés de la même manière, conviennent égale-
nt (voy. *Oxyde de cuivre*) ; on doit seulement obturer par un
son le petit orifice de celui qui est placé en dessous.

lise au contact de l'eau, la magnésie s'hydrate plus ou moins
idement ; la chaleur active la réaction. A l'air, elle absorbe
ultanément l'acide carbonique et l'humidité.

B. — Chlorure de magnésium.

Équiv. : $MgCl = 47,5$. *F. atom.* : $MgCl^2 = 95$.

918. Sel anhydre. — *Masse incolore*, nacrée, formée de lamelles cristallines, à saveur amère, volatile au rouge.

Hydrate à 6 équivalents d'eau : $MgCl + 6\,HO$. — Longs cristaux prismatiques, dérivés d'un prisme rhomboïdal oblique, très déliquescents. — *Densité* : 1,558. — *Fusible* entre 112° et 115°, en perdant de l'acide chlorhydrique dès 106°. — *Solubilité* : 100 parties de sel dans 60 parties d'eau froide et dans 27,3 parties d'eau bouillante. Solution altérable à l'ébullition en perdant de l'acide chlorhydrique.

919. Préparation par le carbonate de magnésie et l'acide chlorhydrique. — En dissolvant le carbonate de magnésie (ou la magnésie) dans l'acide chlorhydrique, on obtient une solution de chlorure de magnésium que l'on filtre. La liqueur évaporée jusqu'à ce que, bouillante, elle marque 1,32 au densimètre (35° Baumé), abandonne par refroidissement lent de longs prismes présentant une zone presque arrondie par des facettes multiples. Quand les cristaux cessent de se déposer, on décante leur eau-mère et on les sèche sous une cloche dont l'atmosphère est privée d'humidité par contact avec de l'acide sulfurique (§ 259). Le sel étant déliquescent, doit être conservé à l'abri de l'air.

Si l'on cherche à évaporer jusqu'à siccité la solution saline, pour préparer le chlorure de magnésium anhydre, on détruit ce sel : de l'acide chlorhydrique s'échappe avec la vapeur d'eau et le résidu est un oxychlorure de magnésium qui prend naissance dès la température d'ébullition de la solution concentrée.

920. On peut cependant obtenir le *chlorure de magnésium anhydre*. A cet effet, on mélange le chlorure de magnésium hydraté avec son poids de chlorhydrate d'ammoniaque, en présence d'une petite quantité d'eau ; il se forme un sel double, le chlorure double de magnésium et d'ammonium, qui est beaucoup plus stable que le chlorure de magnésium et dont la solution peut être évaporée sans que l'eau le décompose. On évapore donc à siccité, puis détachant le produit de la capsule de porcelaine où a été faite l'évaporation, on le pulvérise rapidement, on l'introduit dans une petite capsule de porcelaine ou mieux dans un creuset de platine et on le chauffe. Le sel double est détruit et le chlorhydrate

mmoniaque volatilisé (Dœbereiner). On élève la température
u'à fusion du résidu et on coule le produit sur une lame
allique. On laisse refroidir à l'abri de l'air humide, et le liquide
olidifie. Il est nécessaire de ne pas chauffer plus fortement
l n'est indispensable pour produire la fusion, le chlorure de
nésium étant volatil.
e produit ainsi préparé retient d'ordinaire un peu de sel
noniacal.
a même préparation peut être faite en ajoutant directement
hlorhydrate d'ammoniaque à la solution obtenue en dissol-
t le carbonate de magnésie dans l'acide chlorhydrique (§ 919).

1. Par le sulfate de magnésie et le chlorure de sodium. — Cette
tion est celle que l'on applique aux eaux-mères des marais salants afin
extraire du sulfate de soude et du chlorure de magnésium. Pour la repro-
e, on dissout 2 parties de sulfate de magnésie cristallisé et 1 partie de
rure de sodium dans 4 parties 1/2 d'eau, et on refroidit la solution en
urant de glace pilée ou de neige le vase qui la renferme. Du sulfate de
e ne tarde pas à se séparer en cristaux hydratés et volumineux. Ce sel
s naissance par double décomposition :

$$SO^3,MgO + NaCl = SO^3,NaO + MgCl.$$

sulfate de soude cessant de se déposer, on sépare la liqueur. Par con-
ration et refroidissement de cette dernière, on obtient le chlorure de ma-
ium cristallisé et hydraté. A cause de la présence des autres sels dans la
tion, il faut pousser l'évaporation jusqu'à 1,38 au densimètre (40° Baumé).

C. — **Hydrocarbonate de magnésie.**

Synonyme : Magnésie blanche. — *Mélange* en proportions variables de carbo-
te de magnésie hydraté et de magnésie hydratée.

923. Préparation par le sulfate de magnésie et le carbo-
e de soude. — On dissout, d'une part 100 parties de sulfate
magnésie cristallisé dans 100 grammes d'eau, et d'autre part
parties de carbonate de soude cristallisé dans 250 grammes
u. On filtre les deux liqueurs. On porte la première à l'ébul-
n, puis on ajoute la seconde : un précipité abondant se pro-
t en même temps que du gaz carbonique se dégage. On chauffe
u'au voisinage de l'ébullition, ce qui provoque le départ
ne nouvelle quantité de gaz carbonique. On cesse de chauffer

et on laisse déposer pendant quelques instants, puis on décante la liqueur surnageante et on la filtre, si elle est trouble, au travers d'un carré (§ 334) ou même au travers d'un papier. On lave le précipité à l'eau tiède tant que l'eau de lavage précipite l'azotate de baryte acidulé. Le lavage terminé, on jette le produit sur la toile, on l'égoutte et on le sèche à l'air.

La matière étant volumineuse, retient une grande quantité de liquide; on active considérablement sa dessiccation en versant la masse pâteuse sur une brique ou sur un carreau de plâtre, bien secs et préalablement recouverts d'une feuille de papier à filtrer. Pour augmenter la quantité que l'on peut ainsi essorer, on transforme la plaque poreuse en une cuvette, en l'entourant, soit d'un cadre de bois, soit plus simplement d'un rebord en papier, collé et épais, que l'on applique par un lien sur ses faces latérales.

Les réactions qui s'effectuent lors de la précipitation sont assez complexes, mais dérivent principalement de deux faits simples.

1° Quand on mélange à froid et à équivalents égaux du sulfate de magnésie et du carbonate de soude, le carbonate neutre de magnésie qui résulterait de la double décomposition,

$$SO^3,MgO + CO^2,NaO = SO^3,NaO + CO^2,MgO,$$

se trouve décomposé en présence de l'eau : il se fait, d'une part, un carbonate basique, ou un mélange de carbonate et d'hydrate de magnésie, qui se précipite, et d'autre part, de l'acide carbonique qui transforme une autre portion du produit en bicarbonate de magnésie soluble, retenu en dissolution dans la liqueur.

2° Si l'on filtre le mélange précédent et si l'on chauffe la liqueur claire, du gaz carbonique provenant de la décomposition du bicarbonate de magnésie par la chaleur se dégage, tandis que du carbonate de magnésie plus ou moins mélangé d'hydrate de magnésie se précipite.

Quand on fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau le précipité résultant des réactions précédentes, il perd encore du gaz carbonique, et se change finalement, après une ébullition prolongée, en un précipité cristallin de formule $2(CO^2,MgO) + MgO,HO + HO$, autrement dit, en un carbonate basique, contenant 3 équivalents de magnésie pour 2 équivalents ou molécule d'acide carbonique bibasique. Ce même composé s

i en petite quantité pendant le lavage du précipité ; il con-
e le terme ultime vers lequel tendent les décompositions
ielles qui engendrent l'hydrocarbonate de magnésie. Ce der-
corps, préparé dans les conditions indiquées, est donc plus
e que lui en gaz carbonique ; sa composition varie, pendant
pérations, avec la quantité d'eau en présence, avec la tempé-
re et avec la durée du traitement.

D. — Sulfate de magnésie.

Équiv. : $SMgO^4$ ou $SO^3,MgO = 60$.

P. mol. : $S^2Mg^2O^8$ ou $S^2O^6,2MgO = SMgO^4 = 120$.

SEL ANHYDRE. — Amorphe, incolore, fusible au rouge en s'altérant lentement. *Densité :* 2,628. — Forme d'assez nombreux hydrates.

ATE A 1 ÉQUIVALENT D'EAU : $SO^3,MgO + HO$. — *Synonyme :* Kiésérite. — èdres d'un prisme rhomboïdal oblique. — *Densité :* 2,569. — *Solubilité* dans u très faible à froid. Se transformant en hydrate à 7HO par ébullition prolongée.

ATE A 7 ÉQUIVALENTS D'EAU : $SO^3,MgO + 7HO$. — *Dimorphe :* 1° *Cristaux rhomboé-ques* instables à la température ordinaire ; 2° *Prismes rhomboïdaux droits, densité* 1,68, constituant la forme la plus ordinaire du sel. — *Efflorescent* s l'air sec ; perdant 5 équivalents d'eau à 135°. — *Solubilité :* 100 parties au dissolvent 33,8 parties de sel supposé anhydre à 15° ; 50,3 parties à 50° ; 8 parties à 100° ; 77,9 parties à 108°, température d'ébullition de la solution urée.

925. PRÉPARATION PAR LA DOLOMIE. — Le carbonate de chaux carbonate de magnésie étant isomorphes, peuvent se mé-er en proportions variables dans un même cristal ; la dolomie constituée par des mélanges de ce genre et présente des te-rs très diverses en carbonate de magnésie.

n prend 100 grammes de dolomie riche, finement pulvérisée, les place dans une capsule de porcelaine, et on verse sur eux, à peu, de l'acide sulfurique que l'on a préalablement dilué 3 fois son volume d'eau en le versant par portions dans ce ide. Les carbonates de chaux et de magnésie se décompo-t avec une vive efflorescence due au dégagement du gaz bonique, et sont transformés en sulfates :

$$CO^2,MgO + SO^3,HO = SO^3,MgO + CO^2 + HO;$$
$$CO^2,CaO + SO^3,HO = SO^3,CaO + CO^2 + HO.$$

n continue les affusions de liqueur acide jusqu'à cessation

de dégagement gazeux. On ajoute 250 centimètres cubes d'eau, et on porte à l'ébullition, après avoir délayé dans la liqueur quelques grammes de dolomie pour saturer l'acide en excès. On verse alors dans le mélange bouillant une petite quantité de chaux éteinte pour précipiter l'oxyde de fer et l'alumine qui, contenus primitivement dans le minerai, ont été dissous par l'acide, puis, après quelques minutes, on filtre. Le sulfate de chaux et les autres matières solides retenues par le filtre sont lavés à l'eau bouillante, et les eaux de lavage sont réunies à la solution saline.

On évapore le liquide jusqu'à ce que sa température d'ébullition ait atteint 108°, ou jusqu'à ce qu'il commence à abandonner à l'ébullition du sel solide, puis on le laisse refroidir. Le sel à 7 équivalents d'eau se dépose en cristaux aiguillés. Pour avoir, en moindre quantité, des cristaux bien nets, il est bon d'évaporer seulement jusqu'à ce que la liqueur bouillante ait la densité 1,38 (40° Baumé), et de laisser refroidir lentement.

On purifie le produit par plusieurs cristallisations successives.

Depuis quelques années le commerce fournit du carbonate de magnésie naturel que l'on substitue avantageusement à la dolomie dans cette préparation. L'attaque de ce carbonate peut être faite dans les appareils à gaz carbonique, ce qui permet d'utiliser ce dernier.

926. Essai. — Le sulfate de magnésie pur est neutre au tournesol; sa solution, additionnée d'un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, ne se trouble pas, même lentement, quand on la traite par l'ammoniaque pure (*alumine*), par le carbonate ou l'oxalate d'ammoniaque (*terres alcalines*), ou par le sulfhydrate d'ammoniaque (*métaux*).

E. — Phosphate ammoniaco-magnésien.

Équiv. : $PMg^2AzH^4O^8$ ou $PO^5,2(MgO),(AzH^4O) = 137$.

F. atom. : $PMgAzH^4O^4 = 274$.

927. Hydrate a 2 équivalents d'eau: $PO^5,2MgO,AzH^4O + 2HO$. — *Cristaux inaltérables* à 100°, *insolubles* dans l'eau.

Hydrate a 12 équivalents d'eau: $PO^5,2MgO,AzH^4O + 12HO$. — C'est l'hydrate qui se forme ordinairement. Découvert par Fourcroy. — Cristaux *rhomboédriques*, incolores, à réaction alcaline. — *Densité* : 1,70. — Perdant de l'ammoniaque à l'air dès la température ordinaire. — *Décomposé par la chaleur* en donnant de magnésie. — *Solubilité* : 0gr,066 par litre d'eau à 15°; moindre excès d'ammoniaque.

3. Préparation par le phosphate disodique, le sulfate de magnésie ammoniaque. — On dissout séparément 38 grammes de phosphate diso- cristallisé dans 100 grammes d'eau, et 25 grammes de sulfate de ma- cristallisé dans une égale quantité du même liquide. On mélange les liqueurs filtrées : il se forme un précipité floconneux de phosphate de ésie. On ajoute au mélange 80 centimètres cubes de solution concentrée moniaque, on agite et on laisse en contact en renouvelant de temps en s l'agitation. Le précipité floconneux se change peu à peu en un précipité llin de phosphate ammoniaco-magnésien. La transformation est plus e sous l'influence d'une douce température.

rès vingt-quatre heures, on décante l'eau-mère et on lave les cristaux de l'eau additionnée d'un dixième de son volume d'ammoniaque. On e le produit à la trompe et on le sèche rapidement à l'air.

peut encore ajouter l'ammoniaque au sulfate de magnésie dans la disso- duquel on a introduit du chlorhydrate d'ammoniaque (38 grammes) ; on t ainsi une liqueur limpide, la magnésie n'étant pas précipitée par l'ammo- e en présence du sel ammoniacal avec lequel elle forme un sel double. On ensuite dans le mélange la solution de phosphate de soude. Le phosphate niaco-magnésien se dépose alors lentement en petits cristaux brillants. éviter, quand on effectue le dernier mélange, de frotter le vase avec teur, ce qui provoquerait le dépôt plus rapide des cristaux, et diminuerait olume en même temps que leur netteté.

8.

ALUMINIUM

Équiv. : Al = 13,75. *P. atom.* : Al = 27,5.

étal blanc bleuâtre, peu altérable à l'air, malléable, sonore, découvert par hler en 1827. — *Densité* : 2,50 pour le métal fondu ; 2,67 pour le métal écroui. *oint de fusion* intermédiaire entre ceux du zinc et de l'argent. — *Fixe.* — *Chaleur ifique* : 0,2181.

. Préparation par le sodium et le chlorure double d'aluminium sodium. — On fait un mélange de 60 grammes de chlorure double minium et de sodium (§ 938), de 25 grammes de cryolithe ou fluorure e d'aluminium et de sodium, et de 10 grammes de sodium. Les deux sels es sont pulvérisés, le sodium est bien nettoyé des matières étrangères e recouvrent et coupé en petits fragments ; on tient ce mélange à l'abri umidité. Pendant sa préparation, on a chauffé au rouge un creuset de de 120 centimètres cubes ; lorsque celui-ci a atteint le rouge vif, on y pro- par petites portions, en se servant d'une main en laiton, le mélange dent. A chaque projection, une réaction des plus vives s'effectue ; on te de nouveau de la matière que lorsque l'effervescence est calmée. la masse étant dans le creuset, on couvre celui-ci et on continue à le

chauffer au rouge vif pour liquéfier son contenu, qu'on agite de temps en
afin de rassembler le métal. Celui-ci, en effet, a pris naissance dans l
tion du sodium sur le chlorure double (H. Sainte-Claire Deville) :

$$(Al^2Cl^3 + NaCl) + 3\,Na = 4\,NaCl + 2\,Al.$$

Quant à la cryolithe, bien qu'elle soit elle-même susceptible de don
l'aluminium par l'action du sodium (Percy),

$$(Al^2Fl^3 + 3\,NaFl) + 3\,Na = 6\,NaFl + 2\,Al,$$

elle ne sert ici que de fondant; elle donne à la scorie produite une
fluidité et aussi une faible densité. Si on néglige de l'ajouter aux ré
l'aluminium ne se réunit pas facilement en culot et reste divisé dans la m

Le mélange étant en fusion tranquille, on maintient la température
pendant quelque temps, pour que le métal s'accumule tout entier au fo
creuset, puis on laisse refroidir. En brisant le creuset froid, on trouve
partie inférieure un lingot d'aluminium que l'on sépare. Le métal peut
refondu dans un petit creuset de terre, agité avec une tige en fer
séparer les scories qui s'attachent au creuset, et coulé dans une ling
de fonte.

Le chlorure double d'aluminium et de sodium est préféré au chl
d'aluminium à cause de l'extrême altérabilité de ce dernier. Quant à la
lithe, minéral toujours impur, elle a l'inconvénient, lorsqu'on la déco
par le sodium, de donner un métal phosphoreux.

A. — Alumine.

Équiv. : $Al^2O^3 = 51{,}5$. *F. atom.* : $AlO^{\frac{3}{2}} = 103$.

931. Alumine anhydre. — *Synonyme :* Corindon. — Incolore, amorphe et pulvé
ou cristallisée dans le système rhomboédrique. — *Densité* un peu inférieure
Dureté inférieure seulement à celle du diamant. — *Fusible* aux températures
élevées.

Alumine hydratée. — Masse gélatineuse. — *Insoluble* dans l'eau. — Exist
sous la forme d'une modification soluble.

I. — PRÉPARATION

932. Par calcination de l'alun ammoniacal. — Sous
fluence de la chaleur, tous les éléments de l'alun ammon
autres que ceux qui constituent l'alumine, peuvent être
tilisés.

On introduit dans un creuset de l'alun ammoniacal ou s
double d'alumine et d'ammoniaque, $Al^2O^3,3\,SO^3 + AzH^4O,S$

HO ou Al^2O^3,AzH^4O,$2S^2O^6 + 24HO$, et on le chauffe doucement c quelques charbons. Vers 92°, l'alun fond dans son eau de tallisation, qu'il perd rapidement à une température un peu sélevée. Il forme ainsi une matière visqueuse, devenant vitreuse le refroidissement; les bulles de vapeur d'eau la boursouflent se dégageant et la transforment en une masse blanche, spon-use, qui remplit le creuset, puis échappe sous la forme d'un cham-non plus ou moins élevé (fig. 288). a dessiccation étant complète, on se refroidir le creuset, on pulvé-son contenu et on le chauffe de veau, mais plus fortement. Du ate d'ammoniaque se volatilise tôt, laissant un résidu de sulfate umine. Ce dernier, porté au ge, perd de l'acide sulfurique et change en alumine qui forme le le résidu de l'opération.

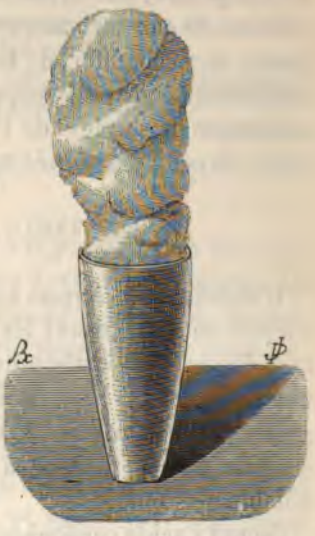


FIG. 288. — Alun desséché.

alumine anhydre a la propriété sorber avidement l'humidité de . Elle doit être conservée dans vases bien clos. Elle est difficilement soluble dans les acides.

alumine calcinée étant de nouveau portée au rouge après rété imbibée d'une solution étendue d'azotate de cobalt, prend belle coloration bleue (*bleu de Thénard* ou *bleu de Leithner*).

3. PAR L'ALUMINATE DE SOUDE. — La matière première ordi-ement employée pour préparer l'alumine par l'intermédiaire aluminate de soude est la *bauxite*, minerai composé d'alu-e hydratée, plus ou moins souillée de sesquioxyde de fer.

n mélange 60 grammes (2 parties) de bauxite finement pul-sée avec 30 grammes (1 partie) de carbonate de soude sec. hauffe la matière dans un creuset, en la maintenant au rouge dant une heure. On obtient ainsi une masse *frittée*, c'est-à-agglomérée, mais non fondue; on la laisse refroidir. Du gaz onique s'est dégagé avec de la vapeur d'eau et le contenu du set est un aluminate de soude de formule Al^2O^3,3 NaO. Quant

à l'oxyde de fer, il n'a subi aucune réaction. On traite le produit par l'eau bouillante, qui dissout l'aluminate de soude et laisse insolubles l'oxyde de fer et la bauxite non attaquée. On filtre et on lave le résidu avec le même dissolvant. On réunit les liqueurs et on les laisse refroidir. Dans la solution *froide* et *diluée* d'aluminate de soude, qui occupe un volume d'un litre environ, on fait passer, au moyen d'un tube plongeant jusqu'au fond, un courant de gaz carbonique, en ayant soin, pour empêcher la liqueur de s'échauffer, de baigner dans l'eau froide le vase qui la renferme. Le gaz carbonique décompose l'aluminate en donnant du carbonate de soude et de l'alumine, c'est-à-dire une réaction contraire de celle provoquée tout d'abord à la température du rouge :

$$Al^2O^3,3\,NaO + 3\,CO^2 = Al^2O^3 + 3\,CO^2,NaO.$$

L'alumine se précipite à l'état d'hydrate, avec des propriétés qui varient un peu suivant les circonstances de l'opération. Si le courant d'anhydride carbonique a été rapide, on obtient un précipité dense et facile à laver, qui ne retient que quelques millièmes de soude. Si, au contraire, le dégagement gazeux a été lent, l'alumine est gélatineuse, difficile à laver, et entraîne une quantité très notable de soude.

Quand l'acide carbonique cesse de troubler une portion de la liqueur éclaircie, on laisse déposer, on décante sur un filtre la liqueur claire et on lave le précipité par décantation et filtration, d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude, tant que les liquides de lavage bleuissent le tournesol. On verse alors le précipité sur le filtre, où on le laisse s'égoutter, puis on le sèche. Il vaut encore mieux conserver en vase fermé la bouillie gélatineuse obtenue, l'hydrate d'alumine perdant en grande partie par la dessiccation sa solubilité dans les acides.

934. Par le sulfate d'alumine. — On dissout 30 grammes de sulfate d'alumine dans 250 centimètres cubes d'eau. On dissout en outre 50 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 200 centimètres cubes d'eau. On porte séparément les deux liqueurs à l'ébullition et on verse peu à peu, en agitant, la seconde dans la première. Il se dégage du gaz carbonique, il se forme du sulfate de soude et enfin de l'alumine hydratée, gélatineuse, se précipite :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + 3\,CO^2,NaO = 3\,SO^3,NaO + Al^2O^3 + 3\,CO^2.$$

ajoute du carbonate de soude tant que ce sel détermine la formation d'un ipité. On cesse alors de chauffer et on laisse déposer dans le vase couvert. décante sur un filtre la liqueur claire, puis on lave le dépôt à l'eau bouil- , par décantation et filtration, jusqu'à ce que les liqueurs cessent de se bler, même lentement, par l'azotate de baryte. On verse alors sur le filtre mine en gelée, on l'égoutte et on la sèche. On peut encore, comme il a dit (§ 933), conserver le produit en suspension dans l'eau.

ur avoir de l'alumine pure, il est nécessaire de prolonger les lavages à bouillante pendant fort longtemps. L'alumine gélatineuse est, en effet, des corps qu'il est le plus difficile de purifier par lavage.

peut remplacer dans cette expérience le sulfate d'alumine, qui est sou- ferrugineux, par les aluns de potasse ou d'ammoniaque.

II. — PROPRIÉTÉS

935. Laques. — L'alumine hydratée a la propriété de fixer les ières colorantes et de former avec elles des composés insolubles rés. Ces derniers, connus sous le nom de *laques*, sont suscep- es de se fixer solidement sur les fibres textiles en les teignant. 'alumine gélatineuse, préparée comme il a été dit ci-dessus 33), permet de montrer facilement cette affinité pour les ma- es colorantes. A cet effet, on prépare une décoction de bois de pêche, en maintenant des copeaux de ce bois en ébullition s l'eau pendant quelques minutes, et on la filtre. On prend u 50 centimètres cubes d'alumine gélatineuse, on les intro- dans un mortier et on les délaye avec soin dans la décoction ampêche qu'on ajoute peu à peu. Après quelques instants de act, on verse la bouillie obtenue sur un filtre. On constate la liqueur passe décolorée, tandis qu'une laque de cam- e violette reste sur le filtre.

n varie de diverses manières la forme de cette expérience. On te, par exemple, la décoction de campêche ou celle de coche- à une solution d'alun et on verse de l'ammoniaque dans le nge. L'alumine précipitée par le carbonate d'ammoniaque e avec la matière colorante en présence, une laque insoluble se précipite, tandis que la liqueur filtrée est incolore.

n peut aussi faire agir sur une étoffe de coton, n'ayant encore aucune préparation, ou sur du coton écru, filé et mis en éche- x, l'eau bouillante additionnée de carbonate de soude; après ques minutes de contact, on lave plusieurs fois à l'eau bouil- e. Si l'on trempe le coton ainsi préparé dans une décoction de

bois de campêche et qu'on le lave ensuite à grande eau, la m
colorante se trouve enlevée par les lavages et les fibres rede
nent incolores ou à peu près. Si au contraire on commenc
tremper le coton dans un bain d'acétate d'alumine, de mani
l'imprégner de ce sel, à le *mordancer*, puis si, après l'avoir ég
on le plonge dans une décoction bouillante de campêche, l'ac
d'alumine, sel très décomposable par l'eau chaude et perdan
cilement son acide acétique qui se volatilise, donne de l'alu
qui fixe la matière colorante en formant, dans l'intérieur des f
et à leur surface, une laque colorée insoluble. Lorsqu'on lav
suite le coton, il reste teint. On peut agir comparativement su
échantillon préalablement mordancé et sur un autre non
dancé : la teinture ne se trouve fixée que sur le premier.

L'acétate d'alumine nécessaire pour cette opération s'ob
facilement par double décomposition, en ajoutant en excès
dissolution d'alun, à une autre d'acétate de plomb. Il se préc
du sulfate de plomb et l'acétate d'alumine reste dissous. On f

B. — Chlorure d'aluminium.

Equiv. : $Al^2Cl^3 = 134$. *F. atom.* : $Al^2Cl^6 = 268$.

936. Sel anhydre. — *Incolore*, déliquescent, formé de lamelles cristallines h
nales, fumant à l'air. — *Point de fusion* très voisin du point d'ébullition : 18
— *Densité* de vapeur à 0° et sous la pression 0m,760 : 9,34. — Fortement co
jaune par des traces de perchlorure de fer.

Hydrate a 12 équivalents d'eau : $Al^2Cl^3 + 12\,HO$. — *Cristaux* très déliques
perdant de l'eau et de l'acide chlorhydrique avant de fondre sous l'influenc
chaleur. — *Très soluble* dans l'eau; solutions décomposables pendant leur
ration.

937. Préparation par l'alumine, le chlore et le charbon. — On
mélange intime de 100 grammes d'alumine calcinée et pulvérulente
40 grammes de noir de fumée. On y ajoute de l'huile, peu à peu et en mal
de manière à transformer la poudre en une masse plastique, très consis
On façonne cette pâte en boulettes que l'on introduit dans un creuset de
en les recouvrant de fragments de charbon de bois. Après avoir fer
creuset, on le porte au rouge dans un fourneau à réverbère. La matière
nique se détruit, dégage des gaz et laisse un résidu de charbon qui agglo
la masse. Après refroidissement, on sépare celle-ci, on la concasse et on
troduit dans une cornue en grès tubulée, dont la tubulure se prolonge e
tube jusqu'au fond de la panse (fig. 289). Au col de la cornue on ad
au moyen d'un lut d'argile, la douille d'un entonnoir de porcelaine do
large ouverture s'engage à peu près exactement dans une cloche de ver

ille : le joint entre l'entonnoir et la cloche a été garni d'argile extérieu-
ent et séché avec soin. On peut encore fixer au col de la cornue une
nge de grandes dimensions. On dispose la cornue dans le fourneau et on
pte à sa tubulure le tube abducteur d'un appareil fournissant du chlore
en protégeant le bouchon de l'action du foyer par une plaque métallique
:ée et recouverte de sable. On porte la cornue au rouge et on fait ensuite
ser le chlore. L'alumine qui, isolée, n'est pas attaquée par le chlore, même
ès haute température, est au contraire transfor-
en chlorure en présence du charbon, ce dernier
nant son oxygène pour passer à l'état d'oxyde de
one (Gay-Lussac et Thénard) :

$$Al^2O^3 + 3C + 3Cl = Al^2Cl^3 + 3CO.$$

Fig. 289.
Cornue à tubulure intérieure.

e chlorure anhydre est volatilisé ; il se condense dans
tonnoir et dans la cloche, tandis que l'oxyde de car-
e et le chlore en excès s'échappent par la douille.
e chlorure d'aluminium doit être détaché rapide-
t du récipient démontable, et conservé à l'abri de
dont il absorbe avidement l'humidité. Il est, le
souvent, fortement coloré en jaune par du
hlorure de fer, mais ce dernier présente, quand il n'est pas trop abondant,
d'inconvénients pour les réactions de chimie organique auxquelles le chlo-
d'aluminium est employé d'ordinaire.

C. — Chlorure double d'aluminium et de sodium.

c. : $Al^2Cl^3 + NaCl = 192{,}5$. *F. atom.* : $Al^2Cl^6 + 2\,NaCl = 385$.

. Préparation par l'alumine, le charbon, le chlore et le chlorure de sodium. — Pour obtenir ce composé cristallin, jaune et fusible à 185°, sert du même appareil que pour la préparation du chlorure d'aluminium opère de la même manière (§ 937) ; on change seulement la composi-
le la substance introduite dans la cornue.

mélange intimement 100 grammes d'alumine, 50 grammes de charbon
s et 120 grammes de chlorure de sodium, tous les trois finement pulvé-
En ajoutant un peu d'eau au mélange et en triturant, on fait une pâte
que l'on sèche à l'étuve. C'est cette matière, bien desséchée et concassée
gments, que l'on soumet à l'action du chlore dans la cornue tubulée
fée au rouge.

chlorure double d'aluminium et de sodium est moins altérable et d'un
ement moins désagréable que le chlorure d'aluminium anhydre ; il est,
se de cela, employé pour la production de l'aluminium.

D. — Sulfate d'alumine.

Équiv. : $Al^2O^3,3\,SO^3 = 171,5$. *P. mol.* : $3\,S^2O^6,2\,Al^2O^3 = S^3Al^2O^{12} = 342$.

939. *Sel incolore*, formant de nombreux hydrates et auquel correspondent beaucoup de sels basiques. — *Décomposable* par la chaleur rouge, en laissant un résidu d'alumine. — *Très soluble* dans l'eau.

940. Préparation par l'alumine hydratée et l'acide sulfurique. — L'alumine anhydre n'est attaquée que lentement par l'acide sulfurique, même concentré et chaud. Elle ne peut dès lors être utilisée qu'industriellement pour la production du sulfate d'alumine. Ce sel est obtenu plus rapidement au moyen de l'alumine hydratée, par exemple au moyen de l'alumine précipitée de l'aluminate de soude par l'anhydride carbonique (§ 933).

On ajoute peu à peu à cette alumine, dans une capsule de porcelaine, de l'acide sulfurique, que l'on a préalablement dilué de son volume d'eau en laissant tomber lentement l'acide dans l'eau agitée. On verse la liqueur acide sur l'alumine, en remuant avec soin et on s'arrête lorsque la dissolution est complète. On filtre, s'il est nécessaire, et on évapore jusqu'à ce que le résidu se prenne en masse par le refroidissement.

E. — Alun de potasse.

Équiv. : $S^4Al^2KO^{16}$ ou $Al^2O^3,3\,SO^3 + KO,SO^3$ ou $Al^2O^3,KO,2\,S^2O^6 = 258,5$.

F. atom. : $(SO^4)^3Al^2 + SO^4K^2 = 517$.

941. *Synonyme :* Sulfate d'alumine et de potasse.

Sel anhydre. — *Synonymes :* Alun desséché, alun calciné. — *Masse amorphe*, incolore. — *Soluble* dans 25 ou 30 fois son poids d'eau froide, mais lentement.

Sel à 24 équivalents d'eau : $Al^2O^3,3\,SO^3 + KO,SO^3 + 24\,HO$. C'est le sel du commerce. — *Cristaux* incolores du système cubique. — *Densité :* 1,752. — *Point de fusion :* 92°. — Perd de l'eau dès 60°, devient anhydre à 100°. — *Solubilité :* 100 parties d'eau dissolvent 3 parties de sel supposé sec, à 0° ; 5 parties à 15° ; 154 parties à 100° ; 210,6 parties à 111°,9, point d'ébullition de la solution saturée.

942. Préparation par le sulfate d'alumine et le sulfate de potasse. — Il suffit de mélanger, dans le rapport des équivalents, des solutions de sulfate d'alumine et de sulfate de potasse, pour obtenir de l'alun de potasse qui se sépare cristallisé.

Pour purifier l'alun, on le soumet à deux ou trois cristallisations troublées successives (§ 306), en le dissolvant à chaud dans son poids d'eau. On essore à la trompe les cristaux et on les lave de même avec l'eau froide. Après purification, on fait une cristallisation, par refroidissement lent de la solution chaude et concentrée.

Pour avoir de beaux cristaux, on concentre la dissolution jusqu'à ébullition, elle marque 1,16 au densimètre (16° Baumé) et on laisse

e solution d'alun évaporée jusqu'à la densité 1,58 (53° Baumé) se prend masse par le refroidissement.

i l'on ajoute à la solution d'alun de la potasse caustique jusqu'à commenent de précipitation, le sel cristallisé affecte surtout la forme cubique. si contraire on rend la liqueur acide par addition d'acide sulfurique, les cris-x présentent les facettes de l'octaèdre très développées. La présence de ide chlorhydrique libre agit très efficacement dans ce dernier sens ; elle voque de plus la formation dans les cristaux des facettes qui conduisent au décaèdre rhomboïdal et au dodécaèdre pentagonal.

943. ALUN DESSÉCHÉ. — L'alun desséché, très souvent appelé *n calciné*, s'obtient en introduisant dans un creuset de terre de un concassé, et en chauffant très doucement. L'alun fond dans eau de cristallisation, perd cette eau qui se volatilise et se nge en une masse vitreuse, rendue blanche, spongieuse et très lement boursouflée, par la vapeur d'eau qu'elle émet. Cette sse s'élève peu à peu au-dessus du creuset, au dehors duquel elle me une sorte de champignon (fig. 288, § 932). On arrête l'opéon dès que le produit cesse de dégager de la vapeur d'eau. Il éviter d'élever la température plus qu'il n'est utile pour prouer le départ de l'eau. Au rouge sombre, en effet, l'alun se uit, le sulfate d'alumine qu'il renferme se décompose, en laisun résidu d'alumine qui est mélangé avec le sulfate de potasse décomposé, tandis que l'acide sulfurique dégagé est partiellent dédoublé en acide sulfureux et oxygène. Lorsque cette mposition a été effectuée sur une portion du produit, celui-ci e de se dissoudre entièrement dans l'eau bouillante.

F. — **Alun d'ammoniaque.**

Équiv. : $S^4Al^2AzH^4O^{16}$ ou $Al^2O^3,3SO^3 + AzH^4O,SO^3$

ou $Al^2O^3,AzH^4O,2S^2O^6 = 237,5.$

F. atom. : $(SO^4)^3Al^2 + SO^4, 2AzH^4 = 475.$

Synonyme : Sulfate d'alumine et d'ammoniaque.

ANHYDRE. — Masse amorphe, incolore, lentement soluble dans l'eau.

A 24 ÉQUIVALENTS D'EAU : $Al^2O^3,3SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 24$ HO. — *Cristaux* incolores *système cubique. Isomorphe* avec l'alun de potasse. — *Densité* : 1,625. — *Solubilité* : 100 parties d'eau dissolvent 2,62 parties d'alun d'ammoniaque supposé sec, 0°; 6,57 parties à 20°; 70,83 parties à 100°; 207,7 parties à 110°,6, température ébullition de la solution saturée.

945. PRÉPARATION PAR LE SULFATE D'ALUMINE ET LE SULFATE D'AMMONIAQUE.

— La préparation et la purification de l'alun d'ammoniaque sont tout à fait analogues à celles de l'alun de potasse (§ 942).

946. ALUN D'AMMONIAQUE DESSÉCHÉ. — (Voy. 932.)

9.

ZINC

Équiv. : Zn = 32,5. *P. atom.* : Zn = 65.

947. *Métal blanc bleuâtre*, se ternissant à l'air, cassant, *dimorphe* et cristallisant tantôt dans le système cubique, tantôt dans le système rhomboédrique. — *Densité* 6,9154 pour le métal cristallisé; 7,20 pour le métal laminé. — *Point de fusion* 412°. — *Point d'ébullition* sous la pression 0m,760 : 1039°. — *Coefficient de dilatation linéaire* : 0,002905. — *Chaleur spécifique* : 0,0056. — *S'enflamme* à l'air vers 500° en produisant une flamme bleuâtre.

I. — PRÉPARATION

948. PAR L'OXYDE DE ZINC ET LE CHARBON. — On remplit aux trois quarts la panse d'une cornue de grès par un mélange intime d'oxyde de zinc avec 1/6 de son poids de charbon de bois pulvérisé. On place cette cornue dans un fourneau à réverbère, en laissant son col sortir du fourneau de quelques centimètres seulement, et en maintenant ce col très fortement incliné vers le sol, au moyen d'un lien de fil de fer fixé à l'une des oreilles du fourneau. On recouvre la cornue avec le dôme du fourneau et on la chauffe au rouge blanc. L'oxyde de zinc est réduit par le charbon en donnant du zinc et de l'oxyde de carbone :

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Alors même que l'oxyde de zinc est en excès, il ne se forme pas d'anhydride carbonique, cet oxyde n'étant pas réduit par l'oxyde de carbone.

Les deux produits de la réaction s'échappent par le col de la cornue, mais l'un d'eux, le zinc, se condense en gouttelettes et s'écoule au dehors. On le reçoit dans une terrine pleine d'eau que l'on place immédiatement au-dessous de l'orifice de la cornue. Le métal qui s'écoule dans l'eau prend, en se solidifiant brusquement, la forme de grenailles. Souvent le métal brûle en partie dans le col de la cornue, où il rencontre de l'air. Cette combustion produit de l'oxyde de zinc qui peut obstruer l'appareil. Pour éviter tout accident, il est nécessaire d'introduire fréquemment, dans le col de la cornue, une tige de fer au moyen de laquelle on attire au dehors le zinc et l'oxyde de zinc. On évite en grande partie cette oxydation en obstruant avec un peu de terre à four la moitié supérieure de l'orifice de la cornue, ce qui empêche notablement la rentrée d'air. Le rendement de l'opération est d'autant qu'on agit sur de plus faibles quantités.

II. — PURIFICATION

. Par distillation. — On purifie le zinc des métaux non
s qu'il renferme, en le soumettant à la distillation.
se sert du même appareil que pour le préparer (§ 948), mais
roduit dans la cornue du zinc métallique. On chauffe au rouge
Le métal entre en ébullition et distille. On le recueille dans
Il faut, ici encore, veiller à ce que le col de la cornue ne
rue pas par de l'oxyde; cet accident est plus fréquent que
e la préparation, le dégagement d'oxyde de carbone qui a
a cours de cette dernière et qui s'oppose à la rentrée de
n'existant pas.
st souvent utile de distiller deux fois le métal, les matières
gères étant facilement entraînées par sa vapeur.

Par réaction. — Les éléments volatils qui souillent le zinc com-
l ne sont pas séparés par la distillation; on trouve, en effet, dans le
istillé, du cadmium, de l'antimoine, de l'arsenic, de l'indium, etc.
ces éléments, l'arsenic et l'antimoine sont ceux qu'on a le plus sou-
térêt à séparer. On y parvient de diverses manières.
n introduit du zinc grenaillé et sec dans un creuset de terre avec 1/4
poids de nitre. On ferme le creuset et on chauffe au rouge sombre.
ction est des plus énergiques; il y a déflagration et vif dégagement de
e. Le nitrate de potasse oxyde l'arsenic et l'antimoine, en même
qu'une certaine proportion du zinc lui-même. A cause de la vivacité
tion, il est bon de n'introduire qu'une petite quantité de zinc à la fois
e creuset contenant le nitre. Après refroidissement, on sépare le culot
, on le refond pour le dépouiller complètement de la gangue alcaline
ouille, et on le coule dans une lingotière.
peut encore maintenir le zinc en fusion pendant quelque temps avec un
e de soufre et de carbonate de soude, en agitant fréquemment. L'ar-
t l'antimoine passent à l'état de sulfures qui se combinent au sulfure
formé. L'opération est terminée quand un échantillon du métal,
sur la masse et lavé à l'eau, est exempt d'arsenic et d'antimoine
analyse). On lave à l'eau le culot métallique; on le fond de nouveau
e coule en lingot.
ne méthode rapide et efficace pour l'élimination de l'arsenic et de l'an-
e est basée sur l'emploi du chlorure de magnésium anhydre (M. L'hôte).
d le zinc dans un creuset et on y projette, en agitant avec soin,
100 de chlorure de magnésium anhydre. Il se dégage des vapeurs de
re de zinc qui entraînent l'arsenic et l'antimoine, également sous forme
lorures. On termine en versant le métal dans l'eau froide afin de le
ler.

Pour obtenir du zinc chimiquement pur, il est nécessaire de réduire par le charbon, comme il a été dit plus haut (§ 948), de l'oxyde de zinc pur, préparé par précipitation d'un sel de zinc pur (voy. *Sulfate de zinc*) au moyen du carbonate de soude, et calcination du produit (§ 954).

951. Essai. — Le zinc pur, traité en présence de l'eau par l'acide sulfurique pur, dégage de l'hydrogène qui, dirigé dans une solution d'azotate de plomb ou d'azotate d'argent, n'y produit aucun trouble (*soufre, arsenic*). Il ne donne pas d'anneau métallique (*arsenic, antimoine*) quand on le dissout dans l'appareil de Marsh (voy. ce mot). Il est soluble sans résidu dans l'acide sulfurique, et la liqueur franchement acide obtenue, ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré (*cadmium, étain, cuivre, plomb*); de plus, cette liqueur forme avec la potasse un précipité entièrement soluble dans un excès de réactif (*cadmium, fer*).

A. — Oxyde de zinc.

Équiv. : ZnO = 40,5. *F. atom.* : ZnO = 81.

952. Oxyde anhydre. — *Synonymes :* Zincite, *lana philosophica*, fleurs de zinc, *nihilum album*, pompholix, blanc de zinc. — Matière blanche, amorphe ou cristallisée dans le système rhomboédrique. — *Densité :* 6,0 à l'état cristallisé; 5,6 à l'état amorphe. — *Fixe ;* devenant jaune à haute température, mais se décolorant par le refroidissement. — Ne s'hydratant pas au contact de l'eau.

Oxyde hydraté : ZnO,HO. — Précipité blanc, cristallisable en prismes rhomboïdaux droits. — Insoluble dans l'eau. — Devenant anhydre sous l'influence de la chaleur.

953. Préparation par combustion du zinc. — Le zinc, en brûlant à l'air, donne de l'oxyde de zinc anhydre.

On introduit dans un creuset couvert 30 grammes de zinc, que l'on porte au rouge sombre. Le métal fond, puis émet des vapeurs de plus en plus abondantes. On ouvre le creuset, le métal s'enflamme à l'air, et l'oxyde de zinc se dépose sur les parois du creuset et sur le métal. Si l'on chauffe trop fortement, le métal entre en ébullition et, la combustion de la vapeur s'effectuant dans l'atmosphère, la plus grande partie de l'oxyde de zinc est entraînée par l'air et perdue. On découvre de temps en temps la surface du métal avec une tige de fer.

954. Par précipitation du sulfate de zinc. — On dissout, d'une part, 50 grammes de sulfate de zinc dans 250 centimètres cubes d'eau, et d'autre part, 60 grammes de carbonate de soude cristallisé dans 250 centimètres cubes d'eau. On porte la solution de carbonate alcalin à l'ébull[illegible] une capsule de porcelaine, puis on y verse peu à peu, en agitant, [illegible] de sulfate de zinc. Il se dégage du gaz carbonique et il se forme un

c d'hydrocarbonate de zinc, c'est-à-dire de carbonate de zinc basique et até. La réaction est analogue à celle qui fournit l'hydrocarbonate de nésie (§ 923). Si la précipitation a été faite sans interrompre l'ébullition, écipité est plus dense et plus facile à laver que si elle a été faite à une érature moins élevée. Les liqueurs retiennent le sulfate de soude formé la double décomposition. On enlève le feu et on laisse déposer. Le pré- est ensuite lavé avec de l'eau bouillante, par décantation et filtration, u'à ce que l'eau de lavage ne se trouble plus par l'azotate de baryte. erse alors le tout sur le filtre, on laisse égoutter et on sèche à l'étuve.

précipité sec, détaché du filtre, est introduit dans un creuset et porté ouge sombre. Il a perdu tout son acide carbonique et son eau d'hydra- n. Le résidu est de l'oxyde de zinc.

ne doit pas verser le carbonate de zinc dans le carbonate alcalin, le pité que l'on obtient dans ce cas étant léger et très difficile à laver.

B. — Chlorure de zinc.

Équiv. : $ZnCl = 68$. *F. atom.* : $Zn\ddot{O} = 136$.

Synonyme : Beurre de zinc. — *Sel incolore*, extrêmement déliquescent, à aspect s, très caustique et *très toxique*, cristallisable de ses solutions sirupeuses en èdres contenant un équivalent d'eau, $ZnCl + HO$. — *Densité :* 1,753 pour le anhydre et fondu. — *Fusible* au-dessous du rouge sombre. — *Volatil* au rouge. *Solubilité* considérable dans l'eau.

56. Préparation par le zinc et l'acide chlorhydrique. — el s'extrait du résidu de la préparation de l'hydrogène par le et l'acide chlorhydrique (§ 507). On filtre la solution décantée l'évapore en consistance de sirop épais, pour chasser l'acide rhydrique en excès ; on reprend le résidu par l'eau et on l'addi- ne, d'abord d'eau de chlore qui peroxyde le fer, puis d'oxyde inc, et on fait bouillir. Le sesquioxyde de fer est précipité par de de zinc. On filtre, on acidule par un peu d'acide chlorhy- ue pour détruire l'oxychlorure de zinc formé, puis on éva- e dans une capsule de porcelaine, en élevant finalement la pérature jusqu'au rouge sombre. Le produit se solidifie par oidissement.

e sel étant déliquescent, doit être enfermé rapidement dans flacons.

e chlorure de zinc est altéré par l'eau à température élevée ; n résulte que le sel fondu, obtenu comme il vient d'être dit, ient toujours de l'oxychlorure de zinc :

$$2ZnCl + HO = ZnCl,ZnO + HCl.$$

Pour séparer ce dernier, on profite de la volatilité du chlorure de zinc. On introduit le sel sec dans une cornue en grès, dont le col s'engage dans une allonge; la partie étroite de cette dernière s'engage elle-même dans un large tube de verre, mince et ouvert à ses deux extrémités. La cornue étant disposée dans un fourneau à réverbère, tout l'appareil est incliné de manière que les substances condensées dans le col de la cornue s'écoulent, par le tube où l'air les refroidit, dans un ballon. On chauffe au rouge; le chlorure de zinc distille. Il est bon de changer le récipient après les premiers moments de la distillation, les vapeurs qui passent d'abord entraînant le chlorure de fer qui colore le produit. Le sel distillé ne contient pas d'oxychlorure.

La purification complète du chlorure de zinc s'obtient par une méthode calquée sur celle indiquée pour le sulfate de zinc (§ 959).

C. — Sulfate de zinc.

Équiv. : $SZnO^4$ ou $SO^3,ZnO = 80,5$. *P. mol.* : $S^2O^6,2\,ZnO = SZnO^4 = 161$.

957. Sel anhydre. — Incolore. — *Densité* : 3,40. — *Décomposable* au rouge blanc.

Hydrate à 7 équivalents d'eau : $ZnO,SO^3 + 7HO$. — *Synonymes* : Sulfate de zinc ordinaire, couperose blanche, vitriol blanc. — *Sel incolore*, cristallisé en prismes rhomboïdaux droits, isomorphe avec le sulfate de magnésie. — *Densité* : 1,957. — *Efflorescent* ; perd à l'air froid 6 HO ; perd le 7e équivalent d'eau à 200°. — *Solubilité* : 100 parties d'eau en dissolvent 138,21 parties à 10° ; 161,5 parties à 20° ; 653,5 parties à 100°. — *Réaction acide* au tournesol.

958. Préparation par le zinc et l'acide sulfurique. — On utilise, pour cette préparation, les liqueurs provenant de la production de l'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide sulfurique (§ 507), après que l'acide qu'elles contenaient a été à peu près saturé. On décante cette solution impure de sulfate de zinc, et on l'additionne peu à peu de carbonate de chaux en poudre : l'acide sulfurique subsistant attaque le carbonate de chaux, dégage du gaz carbonique, et forme du sulfate de chaux insoluble. Lorsque le carbonate de chaux cesse de réagir, la liqueur ne contient plus que du sulfate de zinc neutre, bien qu'elle rougisse toujours le papier de tournesol. On décante grossièrement, on porte le liquide à l'ébullition, et on y verse quelques grammes de chlorure de chaux délayé dans l'eau. Le chlore peroxydant le fer de la l[illegible] le sesquioxyde de fer ocreux est précipité par la chaux re[illegible]

s le chlorure de chaux. On filtre et on lave à l'eau bouillante ésidu resté sur le filtre. On évapore les liqueurs réunies, et nd elles sont suffisamment concentrées, c'est-à-dire lorsque, illantes, elles marquent 1,45 au densimètre (45° Baumé), on abandonne au refroidissement lent pendant un jour ou deux. el cristallise. On décante l'eau-mère, on égoutte les cristaux osés, et on les sèche à l'air, en évitant leur efflorescence.

9. Purification. — La purification complète du sulfate de zinc est assez ate. On part d'ordinaire du sel cristallisé, obtenu par la dissolution du l, ce qui limite le nombre et la nature des impuretés. On le dissout une assez grande quantité d'eau, et on l'additionne d'acide sulfu-, en excès suffisant pour qu'un échantillon de la liqueur, traité hydrogène sulfuré, ne donne plus de précipité sensible de sulfure de c'est-à-dire ne donne plus de précipité blanc soluble dans une nouvelle tité d'acide. On sature à froid cette liqueur d'hydrogène sulfuré, on laisse ser pendant quelques jours dans un flacon bouché, et enfin on sépare filtration les sulfures insolubles précipités (sulfures d'étain, de plomb, ivre, de cadmium, d'arsenic). Il faut éviter l'accès de l'air qui déter- rait la redissolution de quelques-uns de ces sulfures par oxydation; pour il faut laver rapidement le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène ré. On prive les liqueurs d'acide sulfhydrique en les portant à l'ébul-, puis on les évapore comme il a été dit plus haut pour les faire cris- er. On sépare ainsi, pour la plus grande partie, l'acide sulfurique en s. On redissout les cristaux, on met à part 1/10 de la liqueur, et on ionne le reste d'un peu d'eau de chlore ou de quelques gouttes de brome, peroxydent les métaux tels que le fer, et enfin on chauffe. D'un autre le dixième de la liqueur, qui a été mis à part, est transformé en hydro- onate de zinc bien lavé (§ 954), et ce composé, laissé en suspension l'eau, est versé dans la solution bouillante de sulfate de zinc. L'hydro- onate se dissout en partie dans l'acide libre, puis forme du sulfate ba-, et en même temps précipite le fer, ainsi que le manganèse, le cobalt nickel, s'il en existait dans le produit. On maintient le mélange en stion, en agitant fréquemment pour assurer la réaction, puis on filtre. queur, neutralisée par l'acide sulfurique pur, et amenée par évapora- à la concentration convenable (§ 958), fournit des cristaux de sulfate de pur, faiblement souillés de chlore. Si ce dernier élément présente quelque vénient, on le sépare par des cristallisations répétées.

10.

FER

Équiv. : Fe = 28. *P. atom.* : Fe = 56.

Métal gris bleuâtre, à éclat métallique, magnétique, très tenace, cristallisable

dans le système cubique. — *Densité :* de 7,2 à 7,9, suivant l'état physique. — *Fusible* au rouge blanc. — *Chaleur spécifique :* 0,111641 à 0°; 0,113795 à 100°. — Uni à moins de 2 centièmes de carbone, il constitue l'*acier;* avec 4 ou 5 centièmes du même élément, il forme la *fonte*.

961. Fer réduit par l'hydrogène. — L'appareil dont on fait usage est identique à celui indiqué pour la réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène (§ 521, fig. 245), mais on interpose entre le vase producteur d'hydrogène et le tube dans lequel on opère la réduction, deux flacons laveurs contenant, le premier, de l'eau, le second, de l'acide sulfurique concentré. Dans le tube effilé, on place 2 grammes de sesquioxyde de fer *précipité* et desséché. L'oxyde de fer calciné ne doit pas être employé, l'hydrogène n'agissant sur lui qu'à très haute température. L'appareil tout entier étant rempli d'hydrogène, et aucune explosion n'étant plus à craindre (voy. § 514), on chauffe l'oxyde de fer en disposant quelques charbons sur la grille, autour du tube. La réduction commence à une température relativement basse; dès 280° ou 300°, le sesquioxyde est changé en protoxyde avec dégagement de vapeur d'eau :

$$Fe^2O^3 + H = 2FeO + HO.$$

Vers 350°, au-dessous du rouge sombre par conséquent, le protoxyde de fer lui-même est réduit à l'état de métal, avec formation d'eau :

$$FeO + H = Fe + HO.$$

La réaction totale est donc :

$$Fe^2O^3 + 3H = 2Fe + 3HO.$$

On peut constater la formation de la vapeur d'eau par le brouillard que donne celle-ci en se condensant dans l'air, et aussi par les gouttelettes d'eau qui se déposent sur un verre froid qu'on présente à l'orifice effilé du tube.

L'action simultanée de l'hydrogène et d'une chaleur modérée doit être continuée jusqu'à ce que tout le contenu du tube ait perdu la teinte rouge caractéristique du sesquioxyde de fer, et pris une couleur noire veloutée. Afin de faciliter la réduction, on tourne de temps en temps le tube autour de son axe, ce qui renouvelle la surface de la matière à réduire.

Quand on chauffe le tube au moyen d'une flam

yde de fer ne doit pas être entouré par cette flamme, mais ntenu à une certaine distance au-dessus de celle-ci. Il est essaire, en effet, de ne pas chauffer le tube jusqu'au rouge, e température augmentant la densité de l'oxyde non réduit et ésistance à l'action de l'hydrogène. De plus, le métal ne pos- pas les mêmes propriétés quand la réduction a été faite au ge ou au-dessous du rouge. Le fer réduit à très haute tempé- re est gris, assez dense, et ne s'oxyde pas rapidement à l'air d. Au contraire, le fer réduit à température relativement e est noir foncé, très divisé, léger, et extrêmement oxydable : nd on l'a laissé refroidir dans un courant d'hydrogène, et suite, à l'abri de l'air, il s'oxyde instantanément lorsqu'on le ette dans l'atmosphère, en produisant des étincelles bril- es; en un mot, il est *pyrophorique*.

e fer pyrophorique peut être conservé en fermant la pointe ée du tube par un jet de chalumeau qui fond le verre, puis étirant et fondant à la lampe l'autre extrémité du même , àquelques centimètres du joint, le tout sans interrompre ommunication avec la source d'hydrogène sec. Pour réaliser, moment quelconque, la combustion du fer pyrophorique, ffira de briser avec une pince de fer l'une des pointes effilées, e secouer le tube, pour faire sortir à l'air la poudre noire contient.

e fer réduit par l'hydrogène contient toujours du soufre lorsque yde de fer a été préparé avec du sulfate et insuffisamment lavé, ien lorsque l'hydrogène n'a pas été complètement purifié. r éviter la présence du soufre, de l'arsenic, etc., l'hydrogène loyé doit être purifié comme il a été dit ailleurs (§ 509), -à-dire lavé au permanganate de potasse acide, puis au per- ganate de potasse alcalin, et, enfin, desséché dans un troi- e laveur contenant de l'acide sulfurique concentré. De plus, mploie de l'oxyde de fer précipité du chlorure.

962. Fer passif. — Quand on verse sur du fer métallique, sur pointes de Paris par exemple, de l'acide azotique ordinaire =1,42), le fer est attaqué énergiquement et des vapeurs ruti- es se dégagent en abondance. Il n'en est plus de même quand ubstitue, dans la même expérience, l'acide azotique monohy- té (D = 1,52) à l'acide ordinaire. Dans le second cas, le métal

reste inattaqué. Il y a plus. Si l'on décante l'acide monoh
qui baigne le fer, et si l'on verse sur celui-ci de l'acide ordina
fer, qui a subi le contact du premier acide, n'est plus attaq
le second. On dit qu'il est devenu *passif*. Toutefois l'attaque
immédiatement lorsqu'on vient à toucher le fer avec un
cuivre, d'argent ou de platine.

A. — Oxyde de fer salin.

Équiv. : Fe^3O^4 ou $FeO,Fe^2O^3 = 116$. *F. atom.* : $Fe^3O^4 = 23$

963. Oxyde anhydre : *Synonymes* : Oxyde ferroso-ferrique, oxyde de fer mag
oxyde noir de fer. — *Composé* noir, magnétique, cristallisant dans le systè
que. — *Densité* : 4,9 à 5,2. — *Insoluble* dans l'eau. — *Plus fusible* que le
Oxyde hydraté : Fe^3O^4,HO. — Composé noir, amorphe, perdant son eau au-dess
— *Insoluble* dans l'eau. — Résulte de la dessiccation d'un oxyde plus hydraté,
leur verte.

964. Préparation par le sesquioxyde de fer. — Il suffit de chau
rouge blanc du sesquioxyde de fer dans un creuset, pour enlever à ce
une portion de son oxygène et le changer en oxyde salin noir :

$$3Fe^2O^3 = 2(FeO,Fe^2O^3) + O.$$

965. Par la vapeur d'eau et le fer chauffé au rouge (voy. §

966. Par le sulfate de fer et l'ammoniaque. — On d
45 grammes de sulfate de protoxyde de fer, cristallisé et non
à l'air, dans 250 centimètres cubes d'eau. On prélève exact
1/3 du volume de la dissolution. On ajoute aux deux autres
placés dans une capsule de porcelaine et portés à l'ébull
d'abord 6 grammes d'acide sulfurique concentré, mais préa
ment dilué de 50 grammes d'eau, puis, peu à peu et en ag
10 à 12 grammes d'acide azotique. Ce dernier agit comme ox
et change le sulfate de protoxyde de fer en sulfate de sesqui
(voy. § 984). On évapore à sec pour chasser l'acide azotiq
excès, on laisse refroidir et on reprend par l'eau. A la liq
peroxydée, on réunit le 1/3 de la liqueur primitive que l
mis de côté. Le mélange renferme dès lors 1 tiers du métal à
de sulfate de protoxyde FeO,SO^3 et 2 tiers à l'état de sel de
quioxyde $Fe^2O^3,3SO^3$.

oxydes se combinent pour donner l'hydrate noir ver-
l'oxyde salin. Il ne faut pas verser l'ammoniaque dans
ge des deux sels : le sulfate de peroxyde se trouve-
ipité complètement avant celui de protoxyde, de telle
: la combinaison ne se formerait pas.
e précipité est lavé par décantation au moyen de l'eau
e, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne troublent plus
de baryte, puis recueilli sur un filtre, égoutté et des-
'air.

B. — Sesquioxyde de fer.

Équiv. : $Fe^2O^3 = 80$. *F. atom.* : $Fe^2O^3 = 160$.

yme : Peroxyde de fer, oxyde ferrique.

DRE. — *Synonymes :* Colcotar, rouge d'Angleterre, fer oligiste, hématite
spéculaire, martite, *caput mortuum* de vitriol. — *Rouge, cristallisant*
stème rhomboédrique et parfois hémièdre. — *Densité* variable avec l'état
5,25. — Différences de propriétés assez considérables suivant les circon-
la préparation. — *Insoluble* dans l'eau.

1/2 ÉQUIVALENT D'EAU : $Fe^2O^3 + 1{,}5\ HO$ ou $2Fe^2O^3 + 3\,HO$. — *Synonymes :*
safran de Mars apéritif, rouille, peroxyde de fer hydraté. — Composé
morphe. — Perd 1/3 de son eau à l'ébullition, en formant $Fe^2O^3 + HO$
— Devient anhydre à 160°.

RÉPARATION PAR LE SULFATE DE PROTOXYDE DE FER. —
ation du sulfate de protoxyde de fer laisse pour résidu
ioxyde de fer anhydre, qu'on désigne plus spécialement
om de *colcotar*. Il suffit de chauffer au rouge des cris-
sulfate de fer, dans un creuset ou dans une cornue de
si longtemps qu'il se dégage des vapeurs acides, pour

sesquioxyde de fer cristallisé. Si, en effet, au lieu de calcin sulfate de fer seul, on mélange préalablement ce com (30 grammes) avec du sel marin (50 grammes), qu'on ch le tout dans un creuset, d'abord modérément pour ch l'eau de cristallisation du sulfate, puis plus fortement pour composer ce dernier, et qu'enfin on donne un coup de pour porter la masse au rouge vif, l'oxyde de fer se dis dans le chlorure de sodium fondu, puis se dépose en lam cristallines, identiques au fer oligiste. Ce fait est dû, d'une p à la volatilisation du dissolvant, d'autre part et surtout, diminution de la solubilité de l'oxyde dans le sel marin pen le refroidissement. Après retour à la température ordin on traite le contenu du creuset par l'eau : le chlorure de sod se dissout et, par l'agitation, les paillettes brillantes de ses oxyde de fer sont mises en suspension dans l'eau. On peut, lévigation, les séparer en partie de l'oxyde aggloméré qui accompagne.

970. Par le sulfate de sesquioxyde de fer. — La destruction p chaleur du sulfate de sesquioxyde de fer donne de même du colcotar. La duction de ce dernier se lie ainsi à celle de l'acide sulfurique de Nordh (voy. § 622).

971. Par les sels de sesquioxyde de fer et l'ammoniaque. — opère soit avec le perchlorure de fer, soit avec le sulfate de sesquioxy fer. Dans le premier cas, on fait une solution contenant environ 15 gram de perchlorure de fer par litre d'eau, ce qui correspond à un mélang 60 grammes de solution officinale de perchlorure de fer (D = 1,26) avec quantité d'eau suffisante pour former 1 litre. Dans le second cas, on pré une liqueur contenant par litre environ 17 grammes de sulfate de sesquio de fer, c'est-à-dire la quantité de ce sel fournie par la peroxydatio 25 grammes de sulfate de protoxyde de fer cristallisé (§ 984).

On étend 80 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée de 3 ou 4 son volume d'eau et, en agitant vivement, on y verse peu à peu la solutio sel de peroxyde de fer. Après mélange, la masse doit présenter une réa alcaline. Il s'est formé ainsi du chlorhydrate ou du sulfate d'ammoniaq un précipité gélatineux, rougeâtre, de sesquioxyde de fer hydraté. On l déposer, on décante la liqueur claire, et on lave le dépôt ocreux avec de distillée froide, par décantation suivie de filtration, jusqu'à ce que la liq décantée ne précipite plus l'azotate d'argent si l'on a employé le rure, ou l'azotate de baryte si l'on s'est servi du sulfate.

Cette opération du lavage à froid de l'oxyde de fer hydraté est très l et très pénible. Elle n'est pratiquée que pour avoir du sesquioxyde de fe

sé, ce corps s'agglomérant et devenant plus dense et moins hydraté sous luence de la chaleur. Elle fournit un oxyde très propre à combattre les oisonnements par l'arsenic, et qui doit être conservé dans l'eau, à basse pérature.

72. Par les sels de sesquioxyde de fer et le carbonate soude. — Les difficultés de la méthode précédente font pré- r la précipitation et le lavage à chaud de l'hydrate de sesqui- de de fer, lorsqu'il n'y a aucun inconvénient à produire un de moins riche en eau d'hydratation. Dans ce cas, on prend mêmes solutions de sel de fer que précédemment (§ 971) et les verse peu à peu dans une solution diluée et bouillante de onate de soude. Il se dégage du gaz carbonique et il se fait chlorure de sodium ou du sulfate de soude, tandis que le ses- oxyde se précipite à l'état d'hydrate :

$$Fe^2Cl^3 + 3CO^2,NaO = 3NaCl + 3CO^2 + Fe^2O^3.$$

$$Fe^2O^3,3SO^3 + 3CO^2,NaO = 3SO^3,NaO + 3CO^2 + Fe^2O^3.$$

a quantité de carbonate de soude employée doit être suffisante r précipiter complètement l'oxyde et communiquer au mé- e une légère réaction alcaline. On lave le précipité par décan- n suivie de filtration (§ 374), mais en employant de l'eau dis- e bouillante, ce qui abrège beaucoup l'opération. La quantité u à employer est toujours considérable, si l'on veut arriver à avage complet. Finalement, on recueille le précipité sur le , on l'égoutte et on le sèche dans l'étuve à une douce tempé- re.

73. Par le carbonate de protoxyde de fer hydraté. — issout 30 grammes de sulfate de protoxyde de fer cristallisé 500 grammes d'eau ; on dissout d'un autre côté 40 grammes arbonate de soude cristallisé dans 500 grammes d'eau. On les deux liqueurs. Dans le matras contenant la solution de te de fer, on verse lentement, à froid et en agitant, l'eau gée de carbonate alcalin. Par double décomposition, il se fait ulfate de soude et du carbonate de protoxyde de fer hydraté, el se sépare sous la forme d'un précipité blanc verdâtre :

$$SO^3,FeO + CO^2,NaO = SO^3,NaO + CO^2,FeO.$$

Le carbonate de protoxyde de fer, étant très instable à l'
transforme peu à peu en sesquioxyde de fer ocreux, avec dé
ment d'anhydride carbonique :

$$2(CO^2,FeO) + O = Fe^2O^3 + 2CO^2.$$

L'oxydation par l'air commence dès que le carbonate de
toxyde de fer est précipité. La production du sesquioxyd
cependant précédée par une réaction intermédiaire, laq
donne naissance à l'oxyde de fer salin hydraté, qui constitu
matière gélatineuse verte :

$$3(CO^2,FeO) + O = FeO,Fe^2O^3 + 3CO^2.$$

Mais, de même que le carbonate de protoxyde de fer, l'o
salin hydraté absorbe l'oxygène et se change en sesquio
hydraté :

$$2(FeO,Fe^2O^3) + O = 3Fe^2O^3.$$

Lorsque, après avoir précipité le sulfate de fer par le carb
de soude, on laisse déposer le mélange, le précipité se sépa
peut être lavé par décantation. Pendant les lavages, l'oxygè
l'air agit sur lui, le colore en vert de plus en plus f
puis en rouge ocreux. Quand la liqueur de lavage ne préc
plus l'azotate de baryte, on verse le précipité sur une toile ten
on l'égoutte et on l'abandonne à l'air, en le garantissan
poussières par une feuille de papier à filtrer. Peu à peu,
rapidement si on agite, il prend dans toute sa masse la t
rouge jaunâtre, caractéristique de l'hydrate de sesquioxyd
transformation est alors complète. En même temps il se dess

C. — Protosulfure de fer.

Équiv. : FeS = 44. *P. mol.* : $Fe^2S^2 = 88 = FeS$.

974. *Matière jaune*, à éclat métallique, cassante, magnétique, cristallisable en p
hexagonaux réguliers. — *Densité :* 4,69. — Fusible. — Indécomposable par la c
seule.

975. Préparation par le fer et le soufre. — On chauff
rouge une cuiller de fer (fig. 290) et on y projette un mélang
time de 3 parties de limaille de fer avec 2 parties de soufre

isé ou de soufre en fleur. Sous l'influence de la chaleur rouge, combinaison s'effectue d'abord dans les portions en contact c la cuiller qui rougissent, puis elle se propage de proche en che jusqu'au centre de la masse. Le soufre en excès brûle pen- nt la réaction. Lorsque la flamme bleue qu'il produit a disparu, retourne la cuiller sur une pelle à feu et on laisse refroidir le in de sulfure de fer qui s'est détaché. Il ne reste plus qu'à con- ser le sulfure avec un marteau. Il est indispensable de porter rouge le produit et de le chauffer tant qu'il dégage de la vapeur

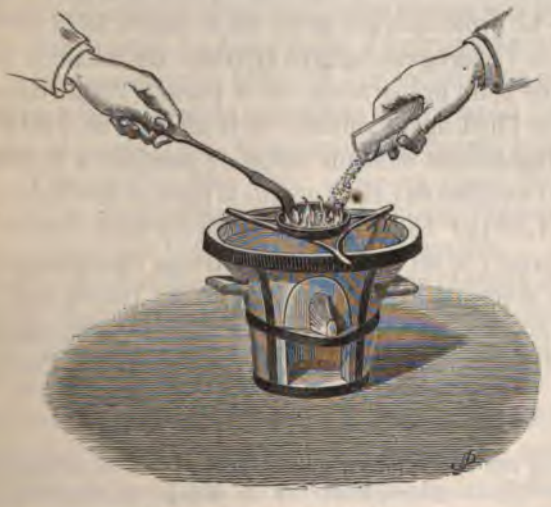


Fig. 290. — Sulfure de fer.

soufre brûlant à la surface; le sulfure de fer qui contient un cès de soufre est, en effet, difficilement attaquable par les ides et, par suite, se prête mal à la préparation de l'hydrogène lfuré.

La combinaison du fer et du soufre s'effectue encore lorsqu'on élange au contact de l'eau les deux éléments pulvérisés. On addi- one d'un peu d'eau tiède le mélange de fer et de soufre indiqué s haut, et on en forme une pâte épaisse que l'on dispose en La réaction ne tarde pas à se déclarer. La quantité de chaleur lle produit entraîne la volatilisation de l'eau ajoutée. C'est là périence du *volcan de Lemery*. Le sulfure de fer qu'elle fournit fort oxydable à l'air.

D. — Protochlorure de fer.

Équiv. : FeCl = 63,5. *F. atom.* : $FeCl^2$ = 127.

976. Sel anhydre. — *Cristallisé* en tables hexagonales, incolores et brill *Volatil.* — *Très soluble* dans l'eau en s'hydratant.

Hydrate à 4 équivalents d'eau : FeCl + 4 HO. — *Sel* déliquescent, ver clair, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques. — *Solubilité* : 100 part dans 68 parties d'eau froide.

977. Préparation par le sulfure de fer et l'acide chlorhydrique. — Le protochlorure de fer est le résidu de la prépa ordinaire de l'hydrogène sulfuré (§ 633). On décante la l provenant de cette préparation, on la porte à l'ébullition j expulsion de l'hydrogène sulfuré. On la filtre à l'abri de l'ai l'évapore rapidement dans un ballon de manière à la sous l'action de l'oxygène de l'air. Lorsque la liqueur bouillante a la densité 1,38 (40° Baumé), on la laisse refroidir lentemen le ballon fermé ; le sel se dépose en cristaux volumineux. cante l'eau mère, on égoutte les cristaux en renversant le maintenu bouché, et en laissant le liquide s'accumule le col. Les cristaux ne doivent pas être séchés à l'air li les altère.

978. Par le fer et l'acide chlorhydrique. — On peut attaquer l tallique par l'acide chlorhydrique. Il se dégage de l'hydrogène un excès de fer reste sans réagir en contact avec la liqueur, on décan ci et on la traite comme il a été dit au paragraphe précédent. Lorsqu' sur des quantités notables, il est nécessaire de diluer l'acide pou une action trop vive.

E. — Perchlorure de fer.

Équiv. : Fe^2Cl^3 = 162,5. *F. atom.* : $FeCl^3$ = 325.

979. *Synonymes :* Sesquichlorure de fer.

Sel anhydre : Fe^2Cl^3. — Lamelles hexagonales, d'un rouge grenat par trans vertes par réflexion. — *Déliquescent.* — Décomposé à chaud par la vap

Sel hydraté. — Cristallisable sous deux états d'hydratation différents, $FeCl^3$ et Fe^2Cl^3 + 12 HO, tous deux très solubles dans l'eau. — Décomposable en de l'acide chlorhydrique quand on évapore sa solution aqueuse bouillante.

980. Préparation par le protochlorure de fe

On fait passer un courant de chlore dans une solution de protochlorure de fer :

$$2\,FeCl + Cl = Fe^2Cl^3.$$

On prépare d'abord la solution de protochlorure de fer. A cet effet, on traite 30 grammes de pointes de Paris ou de tournure de fer par de l'acide chlorhydrique concentré (90 grammes). On verse l'acide sur le fer par petites portions, en n'ajoutant une nouvelle quantité d'acide que lorsque la réaction provoquée par la précédente est terminée. Pour éviter un excès d'acide, on arrête les additions de celui-ci alors qu'il reste encore une petite quantité de fer non dissous. Le dégagement d'hydrogène ayant cessé, on décante la liqueur et on la filtre. On l'introduit dans un flacon de Woulff et on y fait passer un courant de chlore lavé à l'eau (§ 644). Le courant gazeux doit être continué pendant longtemps. La solution, d'abord d'un bleu clair, passe au jaune rougeâtre. La transformation n'est complète que lorsque la liqueur ne donne plus de précipité par le ferricyanure de potassium.

Il est utile de chauffer vers 50° la solution obtenue et de l'agiter avec de l'air pour chasser le chlore en excès, qu'elle retient en dissolution. Il est plus commode, pour atteindre le même but, de diriger dans le produit au moyen d'un tube de verre, l'air fourni par une soufflerie hydraulique (§ 465). Au-dessus de 50°, le produit se décompose, brunit et contient bientôt, en même temps que de l'acide chlorhydrique libre, du sesquioxyde de fer hydraté, soluble dans l'eau, mais précipitable par certains composés, le sel marin entre autres.

En préparant ainsi avec la quantité de fer précédente environ 75 grammes de liquide, on obtient une solution aqueuse de perchlorure de fer, dite *solution officinale*, marquant 1,26 au densimètre (30° Baumé) ; cette liqueur résulte de l'action du chlore sur une solution de protochlorure de fer de densité 1,10 (14° Baumé); elle contient 26 pour 100 de perchlorure de fer.

La dissolution de perchlorure de fer employée en analyse ne doit pas contenir sensiblement d'acide en excès. On s'assure de ce fait en constatant qu'elle ne dégage pas d'hydrogène quand on la verse sur de la limaille de fer. Elle ne précipite pas le ferricyanure de potassium (*protochlorure*); elle ne met pas en liberté le brome des bromures alcalins (*chlore libre*).

F. — Sulfate de protoxyde de fer.

Équiv. : $SFeO^4$ ou $SO^3,FeO = 76$.

P. mol. : $S^2Fe^2O^8$ ou $S^2O^6,2\,FeO = 152 = SFeO^4$.

981. Sel anhydre. — Composé incolore, amorphe, absorbant l'humidité de l'air pour former l'hydrate à 7 HO.

Hydrate à 7 équivalents d'eau : $SO^3,FeO + 7HO$. — *Synonymes* : Sulfate ferreux, vitriol vert, couperose verte. — *Sel* vert clair, à saveur styptique, *dimorphe*, cristallisé d'ordinaire en *prismes rhomboïdaux obliques*, isomorphes avec le sulfate de magnésie, et parfois en *prismes rhomboïdaux droits*. — *Densité* : 1,884. — Perd 6 HO à 100° et le 7e équivalent à 300° seulement. — *Solubilité* : 100 parties d'eau dissolvent 60,9 parties de sel hydraté à 10°; 69,9 parties à 15°; 333 parties à 100°.

982. Préparation par le fer et l'acide sulfurique. — Ce sel s'obtient en évaporant le produit de l'action de l'acide sulfurique dilué sur le fer métallique en excès, action qui dégage de l'hydrogène (§ 507). On concentre rapidement, par ébullition, la liqueur filtrée, en opérant dans un ballon pour éviter l'action peroxydante de l'air. On pousse la concentration jusqu'à ce que la liqueur bouillante marque 1,28 au densimètre (32° Baumé). Le sel cristallise par refroidissement.

On purifie le sulfate de fer par plusieurs cristallisations successives. On l'égoutte et on le conserve à l'abri de l'air qui le souille de sesquioxyde.

Le sel pur, en solution acidulée par l'acide chlorhydrique, ne se trouble pas par l'hydrogène sulfuré ; s'il est chargé de sel de sesquioxyde, il donne dans les mêmes conditions un dépôt de soufre.

G. — Sulfate de peroxyde de fer.

Équiv. : $S^3Fe^2O^{12}$ ou $Fe^2O^3,3\,SO^3 = 208$.

P. mol. : $(Fe^2O^3)^2,3\,S^2O^6 = 416 = Fe^2(SO^4)^3$.

983. *Synonymes* : Sulfate ferrique, sulfate de sesquioxyde de fer. — *Sel pulvérulent*, blanc jaunâtre, *cristallisable* en prismes rhomboïdaux droits. — Solutions aqueuses diluées altérables par la chaleur.

984. Préparation par le sulfate de protoxyde de fer. — On dissout à chaud 30 grammes de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, dans son poids d'eau préalablement additionnée
mes d'acide sulfurique. On verse peu à peu dans le mé

grammes d'acide azotique. Celui-ci joue le rôle d'agent d'oxy-ion et se change en vapeurs nitreuses qui se dégagent. Son gène transforme le protoxyde de fer en sesquioxyde. Ce dernier sédant une basicité plus considérable que le protoxyde qui lui onné naissance, sature, non seulement l'acide du sel dont il vient, mais encore l'acide sulfurique ajouté :

$$2\,SO^3,FeO + AzO^5,HO + SO^3,HO = Fe^2O^3,3\,SO^3 + AzO^4 + 2\,HO.$$

n chauffe d'abord pour activer l'oxydation, et ensuite pour porer l'eau ainsi que l'acide azotique pris en excès.

e sel est obtenu finalement sous la forme d'une masse pulvé-nte, presque incolore. On doit éviter de le surchauffer en le séchant, parce qu'il est décomposable par la chaleur rouge 22).

H. — Ferrocyanure de potassium.

uiv. : $(C^2Az)^3FeK^2$ ou $Cy^3FeK^2 = 184$. *F. atom.* : $K^4FeCy^6 = 368$.

Synonymes : Cyanoferrure de potassium, hydroferrocyanate de potasse, prussiate ne de potasse, cyanure jaune de potassium. — *Sel jaune citron*, inaltérable à r, cristallisant en *prismes rhomboïdaux obliques* contenant 3 équivalents d'eau, $^3FeK^2 + 3\,HO$. — *Densité :* 1,833. — Perd son eau de cristallisation à partir 60°; devient anhydre à 100° et est alors incolore. — *Solubilité :* 1 partie dans arties d'eau bouillante et dans 4 parties d'eau froide.

86. Préparation par le cyanure de potassium et le carbo-e de fer. — On chauffe dans une petite marmite de fer, grammes de cyanure de potassium avec 350 centimètres cubes u. La dissolution effectuée, on ajoute 30 grammes de carbo-e de fer naturel (fer spathique) finement pulvérisé, et on main-t l'ébullition pendant une heure, en remplaçant l'eau volati-e. Il se forme du carbonate de potasse et du ferrocyanure potassium :

$$3\,C^2AzK + CO^2,FeO = (C^2Az)^3FeK^2 + CO^2,KO.$$

e fer de la marmite intervient également en dégageant de drogène :

$$3\,C^2AzK + Fe + 2\,HO = (C^2Az)^3FeK^2 + KO,HO + H;$$

si remplace-t-on souvent le fer spathique par de la fer-lle.

On filtre et on concentre la liqueur par évaporation jusqu'à ce qu'une pellicule commence à se former à la surface du liquide, ou plus exactement jusqu'à ce que celui-ci, bouillant, marque 1,27 au densimètre (31° Baumé). On laisse refroidir. Le carbonate de potasse, sel très soluble, reste dans la liqueur, tandis que le ferrocyanure cristallise.

On recueille ce sel, on l'égoutte, on le dissout dans 2 fois 1/2 son poids d'eau bouillante et on le fait cristalliser de nouveau par refroidissement. On termine en le séchant à l'air.

I. — Ferrocyanure ferrique.

Équiv. : $(C^2Az)^9Fe^7$ ou Cy^9Fe^7 ou $3\,(Cy^3Fe), 2\,Fe^2 = 430$.

F. atom. : $Cy^{18}Fe^7 = 860$.

987. *Synonyme :* Bleu de Prusse. — *Composé* bleu foncé, à reflets cuivrés, amorphe, retenant 18 équivalents d'eau qu'il ne perd complètement par la chaleur qu'en se décomposant. — *Insoluble* dans l'eau.

988. Préparation par le perchlorure de fer et le ferrocyanure de potassium. — On mélange 50 grammes de solution de perchlorure de fer, de densité 1,26, avec 250 grammes d'eau. On ajoute peu à peu à la liqueur, en agitant constamment, une solution de 28 grammes de ferrocyanure de potassium dans 150 grammes d'eau. Il se forme un abondant précipité de bleu de Prusse :

$$2\,Fe^2Cl^3 + 3\,Cy^3FeK^2 = 3\,(Cy^3Fe), 2\,Fe^2 + 6\,KCl.$$

On laisse déposer. On lave à l'eau distillée, par décantation et filtration, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne trouble plus l'azotate d'argent; on jette alors sur le filtre, on égoutte et on sèche à l'air.

J. — Ferricyanure de potassium.

Équiv. : $(C^2Az)^6Fe^2K^3$ ou $Cy^6Fe^2K^3 = 329$. *F. atom.* : $Cy^{12}Fe^2K^6 = 658$.

989. *Synonymes :* Cyanoferride de potassium, prussiate rouge de potasse, cyanure rouge de potassium. — *Sel rouge*, cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, dépourvus d'eau de cristallisation; découvert par Gmelin. — *Densité :* 1,84. — *Décrépite* par la chaleur. — *Solubilité* : 100 parties d'eau dissolvent 40 parties de sel à 15°; 83 parties à 100°. — Solution aqueuse *altérable.*

990. Préparation par le ferrocyanure de potassium et le

LORE. — On dissout 60 grammes de ferrocyanure de potassium
ıs 300 grammes d'eau et, au moyen d'un tube de verre, on
ige dans la liqueur froide un courant de chlore gazeux lavé à
ıu (§ 644). La réaction suivante s'effectue :

$$2\,Cy^3FeK^2 + Cl = Cy^6Fe^2K^3 + KCl.$$

La liqueur rougit de plus en plus. On continue le courant ga-
ıx jusqu'à ce qu'elle cesse de précipiter une solution diluée
perchlorure de fer, bien pure de protochlorure (§ 980). La
nsformation étant alors complète, on arrête le courant gazeux.
chlore en excès ayant la propriété de décomposer le ferricya-
re de potassium, il est nécessaire de surveiller la fin de l'opé-
ion et de ne pas prolonger l'afflux du chlore au delà de ce
i est indispensable. On évapore la solution au bain-marie, en
rrêtant lorsqu'elle commence à donner des cristaux. On la
sse alors refroidir ; le ferricyanure se dépose en prismes volu-
neux, tandis que le chlorure de potassium reste dans l'eau
re. On sépare les cristaux, on les essore, on les dissout dans
ois 1/2 leur poids d'eau chaude et on laisse de nouveau cris-
liser par refroidissement.

Le ferricyanure de potassium pur de ferrocyanure ne préci-
e pas le perchlorure de fer. Sa solution aqueuse, s'altérant peu
eu, ne doit pas être préparée à l'avance quand on l'emploie
ıme réactif.

11.

CHROME

Équiv. : Cr = 26. *P. atom.* : Cr = 52.

A. — Sesquioxyde de chrome.

Équiv. : Cr^2O^3 = 76. *P. atom.* : Cr^2O^3 = 152.

Oxyde anhydre. — *Composé* vert, amorphe ou cristallisé en lamelles dérivées
un *rhomboèdre*, à éclat métallique, très dur. — *Densité* : 6,2. — Fusible à la tem-
érature du chalumeau oxyhydrique.

Oxydes hydratés. — Composés contenant 1, 2, 4 ou 7 équivalents d'eau, verts, per-
ant leur eau par la chaleur et dégageant de la chaleur en se changeant en oxyde
nhydre.

PRÉPARATION

992. Par le bichromate de potasse. — Si, dans un creuset, on porte au rouge du bichromate de potasse, ce sel se détruit en dégageant de l'oxygène et en laissant un résidu composé de sesquioxyde de chrome et de chromate neutre de potasse :

$$2(KO,2CrO^3) = 2(KO,CrO^3) + Cr^2O^3 + 3O.$$

Le sesquioxyde de chrome étant insoluble peut être séparé du chromate neutre, qui est soluble, par des lavages à l'eau.

Ce procédé a l'inconvénient de ne fournir à l'état de sesquioxyde que la moitié du chrome renfermé dans le bichromate calciné. Pour cette raison, on doit lui préférer le suivant.

993. Par le bichromate de potasse et le chlorhydrate d'ammoniaque. — On mélange intimement 2 parties de bichromate de potasse et 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque. On introduit la matière pulvérulente dans un matras fermé par un bouchon que traverse un tube à dégagement aboutissant sur la cuve à eau. On dispose le matras sur un bain de sable et on le chauffe. Il se dégage de l'azote et, après cessation du dégagement gazeux, le matras contient du sesquioxyde de chrome et du chlorure de potassium :

$$KO,2CrO^3 + AzH^4Cl = KCl + 4HO + Az + Cr^2O^3.$$

Après refroidissement, on sépare le sesquioxyde de chrome du chlorure de potassium au moyen de l'eau, en lavant le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent de se troubler par l'azotate d'argent, puis on le verse sur un filtre où il s'égoutte, et enfin on le sèche à l'air entre deux feuilles de papier buvard.

Quand on néglige de recueillir l'azote, on opère dans un creuset.

994. Par le bichromate de potasse et le chlorure de sodium. — Lorsqu'on effectue la réaction indiquée ci-dessus (§ 992), et dans laquelle on décompose le bichromate de potasse par la chaleur seule, mais en faisant intervenir une substance capable d'agir sur l'oxyde de chrome comme dissolvant, le sel marin par exemple, on obtient le sesquioxyde de chrome cristallisé. Les choses se passent alors comme dans la production du sesquioxyde de fer cristallisé (§ 969) au moyen du sulfate de fer et du chlorure de sodium.

On mélange 12 grammes de sel marin décrépité a
mes de bichromate de potasse, et on chauffe le tout a

etit creuset. La décomposition s'effectue. On élève la tempé-re de manière à provoquer un abondant dégagement de va-s blanches de chlorure de sodium, puis on laisse refroidir. reuset contient des paillettes cristallines de sesquioxyde de me, vertes, anhydres, empâtées dans un mélange de chromate re de potasse et de chlorure de sodium. On dissout dans l'eau derniers sels. On lave la poudre cristalline, on la recueille un filtre et on la sèche. On peut séparer préalablement par gation les plus belles lamelles cristallines de l'oxyde pulvé-nt, en profitant de la lenteur relative avec laquelle les pre-res se déposent quand on les a mises en suspension dans l'eau.

5. Par le bichromate de potasse et l'acide borique. — Il existe un e de chrome hydraté, $Cr^2O^3 + 2HO$, que sa magnifique couleur verte fait oyer en peinture sous le nom de *vert Guignet*.
ur l'obtenir, on calcine dans un creuset un mélange intime de 1 partie chromate de potasse avec 5 parties d'acide borique cristallisé, en éle-la température jusqu'à commencement de fusion. Il se forme ainsi du e de sesquioxyde de chrome et du borate de potasse :

$$KO,2CrO^3 + 7(BoO^3,3HO) = Cr^2O^3,6BoO^3 + BoO^3,KO + 21HO + O^3.$$

traite le contenu du creuset par l'eau. Au contact de ce liquide ajouté peu, la masse s'échauffe et se gonfle considérablement : le borate de ne se décompose et donne de l'acide borique, qui se dissout avec le e de potasse, tandis que l'oxyde de chrome, hydraté et vert, reste inso-. On le lave et on le sèche à l'air.

B. — Anhydride chromique.

Equiv. : $CrO^3 = 50$. *P. mol.* : $Cr^2O^6 = 100 = CrO^3$.

Synonyme : Acide chromique. — *Prismes rhomboïdaux droits*, d'un rouge vif, quescents. — *Densité :* 2,73. — *Fusible* vers 180° en un liquide noir. — Décom-able à plus haute température. — *Très soluble* dans l'eau.

97. Préparation par le bichromate de potasse et l'acide urique. — A 50 centimètres cubes (1 volume) d'une solution bichromate de potasse saturée à 50°, placés dans une cap-de porcelaine, on ajoute peu à peu et en agitant 75 centi-tres cubes (1 volume et demi) d'acide sulfurique concentré et . Le mélange s'échauffe fortement et donne une liqueur

rouge limpide. Il se forme ainsi de l'anhydride chromique et du sulfate acide de potasse :

$$2(KO,2CrO^3) + 2(SO^3,HO) = 4CrO^3 + 2(SO^3,KO) + 2HO.$$

Ces deux corps sont solubles dans l'eau chaude. Si le mélange contient cependant des cristaux en suspension, ce que l'on observe surtout quand on opère sur très peu de matière, on chauffe légèrement, afin de tout redissoudre. On laisse ensuite refroidir lentement. Il se dépose de longues aiguilles rouges d'acide chromique. On agite la masse et on la verse sur un entonnoir dont la douille est garnie d'un tampon d'amiante. On essore le produit à la trompe (§ 355). On fait passer rapidement sur les cristaux un peu d'eau bien froide, qui entraîne l'eau mère dont ils sont souillés, puis on les essore de nouveau, et enfin on les sèche en les exposant sous une cloche contenant un vase largement ouvert et garni d'acide sulfurique concentré.

On peut, au lieu d'essorer les cristaux à la trompe, les égoutter dans un entonnoir sur un tampon d'amiante, puis les déposer sur une brique poreuse qui absorbe le liquide qui les baigne. Le produit est alors moins pur que dans le cas précédent.

Pour purifier l'anhydride chromique ainsi préparé, on le dissout dans l'eau et on ajoute peu à peu à la liqueur chaude du chromate de baryte tenu en suspension dans l'eau. Ce sel se dissout dans l'acide chromique libre, mais en même temps il précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, la potasse du bisulfate de potasse se combinant à l'acide chromique. Si l'on a ajouté trop de réactif, on enlève la baryte en excès en versant dans le mélange de l'acide sulfurique dilué. En tâtonnant, on fait intervenir des quantités de chromate de baryte et d'acide sulfurique telles que la liqueur ne contient ni acide ni baryte. On laisse déposer, on filtre et on concentre la solution au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'expose sous une cloche avec un vase contenant de l'acide sulfurique; elle ne tarde pas à déposer des cristaux d'acide chromique. L'eau mère retient un peu de bichromate de potasse.

C.— Alun de chrome et de potassium.

Équiv. : $Cr^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3$ ou $Cr^2O^3,KO,2S^2O^6 = 259$.

F. atom. : $Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 = 518$.

nonymes : Alun de chrome, sulfate de sesquioxyde de chrome et de potasse.

OLET. — Cristaux violets, du *système cubique*, contenant 24 équivalents d'eau : ^{3},KO,2 S^2O^6 + 24 HO. Découvert par Mussin-Pouschkin en 1801. — Isomorphe l'alun alumino-potassique. — *Densité* : 1,848. — *Efflorescent* ; perd la moitié on eau jusqu'à 90°. — *Fusible* à cette dernière température dans son eau de allisation. — *Solubilité* : 1 partie dans 6 parties d'eau froide. En solution le, il se change peu à peu, spontanément et jusqu'à une certaine limite, en ert ; la transformation est complète et rapide au-dessus de 75°.

RT. — Incristallisable, très soluble dans l'eau. La solution froide se change à peu, spontanément et jusqu'à une certaine limite, en sel violet.

I. — PRÉPARATION

9. Par le bichromate de potasse, l'acide sulfurique et de sulfureux. — On dissout 50 grammes de bichromate de se dans 300 grammes d'eau, on ajoute à la liqueur, en agitant, ammes (9 centimètres cubes) d'acide sulfurique concentré. forme du sulfate de potasse et de l'acide chromique. On fait r dans la dissolution un courant de gaz sulfureux (§ 602 06) ; celui-ci s'oxyde et se transforme en acide sulfurique aux ns de l'acide chromique, lequel est changé en sesquioxyde rome et par suite en sulfate de chrome, qui forme avec le te de potasse de l'alun de chrome :

$$KO,2CrO^3 + SO^3,HO + 3\,SO^2 = KO,Cr^2O^3,4\,SO^3 + HO.$$

utes ces réactions entraînent un dégagement de chaleur con- able ; or, si on chauffe une dissolution d'alun de chrome t, ce sel se transforme rapidement en sel vert incristallisable. obtenir le sel violet cristallisé, il est donc indispensable de idir la liqueur avec le plus grand soin, avant d'y faire passer z sulfureux, et surtout de la maintenir froide pendant toute rée de l'action de ce gaz. A cet effet, on la place dans un vase ré d'eau froide et renouvelée constamment. De plus, on ne asser le gaz qu'avec une vitesse modérée. La présence d'un excès d'acide sulfurique activerait la production du sel vert.

Si la température ne s'élève pas trop, la liqueur saturée d'
sulfureux est violacée et dépose peu à peu, après refroidisse
complet, des cristaux d'alun de chrome violet, parfois très
mineux.

Si, au contraire, la température a atteint 60° ou 80°, la liq
est d'un gris verdâtre et ne dépose que peu de cristaux ou n
n'en dépose pas du tout, du moins immédiatement. Quan
l'abandonne à elle-même, le sel vert se changeant lente
en sel violet, la couleur verte de la liqueur devient de m
en moins franche, et après quelque temps il commence
déposer des cristaux d'alun de chrome violet. La cristallis
se faisant ainsi avec lenteur, on obtient des cristaux très
mineux.

L'alun de chrome n'est pas pur après une seule cristallisat
il contient un excès d'acide sulfurique. On le purifie en lai
évaporer spontanément sa dissolution aqueuse saturée à froid
place celle-ci dans un cristallisoir que l'on recouvre d'une fe
de papier à filtrer et que l'on abandonne dans un lieu sec do
température varie peu. Si l'on a déposé sur le fond du cristall
quelques cristaux d'alun de chrome, ceux-ci s'accroissent
suite de l'évaporation du dissolvant; ils grossissent régulière
lorsqu'on prend soin de les retourner de temps en temps,
changeant les faces sur lesquelles ils reposent.

La solution aqueuse des cristaux violets, saturée à une tem
rature maximum de 28° ou 30°, abandonne par refroidisse
des cristaux d'alun violet.

On peut encore faire à chaud une solution concentrée de
cristallisé; la transformation en sel vert s'effectue. En l'a
donnant ensuite à elle-même, le changement inverse se prod
mais très lentement, et du sel violet se dépose. Le même
cédé permet également de *nourrir* des cristaux. Il suffit, en e
de décanter la liqueur verte lorsque la cristallisation comme
et de placer des cristaux au fond du vase qui la contient, pour
ces cristaux augmenter rapidement, et aussi régulièrement
qu'on les retourne de temps en temps. Comme, en cristalli
l'alun violet sort de la liqueur, l'équilibre qui existe au sei
celle-ci, entre lui et le sel vert, se trouve constamment romp
telle sorte que, dans la solution froide, le sel vert contin
passer à l'état de sel violet (M. Lecoq de Boisbaudran).

LE BICHROMATE DE POTASSE, L'ACIDE SULFURIQUE ET L'ALCOOL. — Au
ide sulfureux, on peut employer certaines substances organiques,
ticulièrement, pour réduire l'acide chromique formé tout d'abord
n de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse. Il est
saire d'employer une plus grande proportion d'acide sulfurique
cas précédent.
ıt 50 grammes de bichromate dans 300 grammes d'eau; on ajoute
ɛs (28 centimètres cubes) d'acide sulfurique concentré, et on
mélange en plongeant dans l'eau froide le vase qui le contient.
par portions, en agitant et en maintenant le refroidissement,
s d'alcool; ce dernier s'oxyde en formant de l'aldéhyde et de
ique. Des cristaux d'alun de chrome ne tardent pas à se déposer;
tion est d'autant plus rapide que la température a été maintenue

nt à chaud, comme cela a lieu dans la préparation de l'aldéhyde,
d'abord du sel vert incristallisable, mais ce dernier se change
sel violet dans les conditions indiquées plus haut (§ 998 et § 999).

II. — PROPRIÉTÉS

OMORPHISME DE L'ALUN DE CHROME ET DE L'ALUN D'ALUMINE.
s, sels isomorphes, peuvent cristalliser simultanément et se mélan-
ortions variables dans un même cristal. Ce fait peut être mis en
moyen de l'alun de chrome et de l'alun ordinaire.
te une solution d'alun de chrome commençant à donner des cris-
violet (§ 999); sur le fond du cristallisoir dans lequel on la place,
éloignés les uns des autres, deux ou trois cristaux d'alun alumino-
ordinaire. L'alun de chrome se dépose sur ces cristaux; quand
urne de temps en temps, il les accroît régulièrement et on obtient
formés d'alun ordinaire, incolore, recouvert d'une enveloppe
d'alun chromo-potassique violet.
nce peut être renversée, un cristal d'alun de chrome étant nourri
inaire, pendant le refroidissement d'une solution tiède et saturée
er sel.
ore possible d'alterner, dans un même cristal, les dépôts super-
leux aluns. En fendant avec une scie un cristal ainsi obtenu, on
couches, alternativement blanches et violettes, des sels qui le com-

uelquefois intervenir l'alun de fer, comme troisième terme, dans
ɔn de cristaux mixtes, plus complexes encore que les précédents.

D. — **Bichromate de potasse.**

quiv. : $KO,2CrO^3 = 147$. *F. atom.* : $K^2Cr^2O^7 = 294$.

yme : Chromate acide de potasse. — *Cristaux* anhydres, rouges, volumi-

neux, dérivés d'un *prisme rhomboïdal bioblique*. — *Densité* : 2,702. — *Décrep* par la chaleur. — *Fusible* bien au-dessous du rouge. Décomposé par la chaleur. *Solubilité* : 100 parties d'eau dissolvent 4,6 parties de sel à 0°; 12,4 parties à 2 94,1 parties à 100°. — La solution saturée bout à 104°.

1003. Préparation par le fer chromé. — On fait un mélang intime de 50 grammes de fer chromé, 25 grammes d'azotate d potasse et 15 grammes de carbonate de potasse. Le fer chrom doit être en poudre aussi fine que possible, une poudre tant s peu grossière ne donnant qu'un rendement presque nul. chauffe ce mélange dans un creuset et on le maintient au rou vif pendant une heure et demie, en agitant fréquemment av une tige de fer. Le fer chromé, qui est un oxyde salin FeO,Cr^2 s'oxyde aux dépens de l'azotate en donnant du sesquioxyde fer et de l'acide chromique; ce dernier s'unit à la potasse pr venant de la destruction de l'azotate ou à celle du carbonate po former du chromate neutre de potasse, lequel, se trouvant da un milieu alcalin, est stable à la température rouge.

On laisse refroidir et on reprend le contenu du creuset par l'e chaude. L'oxyde de fer reste insoluble, ainsi que le fer chro non attaqué et certaines matières étrangères provenant du m nerai, tandis que les sels potassiques passent dans la liqueur q l'on filtre. Le chromate neutre de potasse est trop soluble da l'eau pour être isolé aisément par cristallisation; on le chan en bichromate. Pour cela, on ajoute peu à peu de l'acide az tique à la solution, d'abord en quantité suffisante pour neutr liser, puis en excès notable, 20 grammes par exemple. L'aci azotique libre donne avec le chromate neutre du bichromate de l'azotate de potasse :

$$2(KO,CrO^3) + AzO^5,HO = KO,2CrO^3 + AzO^5,KO + HO.$$

Après une nouvelle filtration, ayant pour but de séparer silice qui s'est précipitée, on évapore la liqueur et on la lai refroidir lentement. Si la concentration a été suffisante, il dépose des cristaux de bichromate de potasse, souvent mélan de cristaux d'azotate. Si l'on avait ajouté un grand excès d'ac azotique, il pourrait aussi se déposer un trichromate de pota en cristaux moins volumineux et d'un rouge plus foncé que c du bichromate. On purifie le produit par une nouvelle crist

n dans l'eau bouillante, en employant des poids à peu près
x de sel et de dissolvant.
our avoir des cristaux bien nets de bichromate de potasse,
oncentre les solutions jusqu'à ce que, bouillantes, elles mar-
t 1,36 au densimètre (38° Baumé).
tte préparation donne toujours d'assez faibles rendements
les opérations de laboratoire, à cause de la lenteur avec
lle s'attaque le fer chromé ; elle fournit des résultats moins
rfaits lorsqu'on substitue, au fer chromé, l'oxyde de chrome
pité. Il est à remarquer d'ailleurs qu'elle ne copie que d'as-
oin l'opération pratiquée dans l'industrie, celle-ci ne faisant
venir comme oxydant que l'oxygène de l'air.

12.

MANGANÈSE

Équiv. : Mn = 27,5. *P. atom.* : Mn = 55.

A. — Bioxyde de manganèse.

Équiv. : $MnO^2 = 43,5$. *P. atom.* : $MnO^2 = 87$.

XYDE ANHYDRE. — *Synonymes :* Peroxyde de manganèse, pyrolusite, polianite, anèse. — *Noir*, généralement amorphe ou fibreux, rarement cristallisé en pris- rhomboïdaux droits. — *Densité* : 4,82. — *Insoluble* dans l'eau. — *Décompo-* par la chaleur.

YDRATÉ : MnO^2,HO. — *Matière* pulvérulente, *noire*, à réaction acide, conser- encore son eau à 210°.

. PRÉPARATION PAR LE CHLORURE DE MANGANÈSE. — La transformation lorure de manganèse en bioxyde de manganèse est une opération prati- en grand dans l'industrie (M. Weldon) pour régénérer cet oxyde des s de la préparation du chlore (§ 644). On peut en répéter les diverses ons de la manière suivante.

décante le liquide épuisé, qui forme le résidu de la préparation du , et on y ajoute peu à peu du carbonate de chaux en poudre. L'acide ydrique en excès se sature tout d'abord, en donnant du chlorure de cal- et du gaz carbonique. Lorsque le carbonate de chaux a cessé de se dis- e, on en ajoute une nouvelle quantité. Par son contact prolongé avec queur que l'on prend soin d'agiter de temps en temps, il précipite ertain nombre de substances étrangères qui ont été introduites dans

la solution par le minerai; il précipite notamment l'alumine et le fer de sesquioxyde :

$$Fe^2Cl^3 + 3CO^2,CaO = Fe^2O^3 + 3CaCl + 3CO^2;$$

$$Al^2Cl^3 + 3CO^2,CaO = Al^2O^3 + 3CaCl + 3CO^2.$$

Il précipite également la silice. On filtre. On prépare un lait de chaux, on détermine le volume et, en le maintenant sensiblement homogène par l'agitation, on le verse peu à peu dans la solution de protochlorure de manganèse. La chaux hydratée précipite le protoxyde de manganèse hydraté :

$$MnCl + CaO,HO = CaCl + MnO,HO.$$

Dès que la précipitation est complète, un échantillon de la liqueur filtrée ne se trouble plus par l'ammoniaque. On mesure alors le volume de lait de chaux versé dans le mélange et on en ajoute une nouvelle quantité, égale à la précédente. On agite avec soin.

La bouillie obtenue est introduite dans un flacon d'une capacité double de celle qui serait nécessaire pour la contenir exactement; au goulot du flacon on adapte un bouchon traversé par deux tubes de verre, dont l'un plonge jusqu'au fond du vase, tandis que l'autre s'arrête immédiatement au-dessous du bouchon. On place le flacon dans un bain-marie chauffé entre 50° et 60°, puis on fait passer dans la masse un courant d'air *très rapide*. A cet effet, on met, au moyen d'un tube de caoutchouc, le tube long en relation avec une trompe soufflante qui injecte l'air au travers du liquide, ou bien on fait communiquer le tube court avec une trompe aspirante qui produit un vide partiel dans le flacon et provoque une rentrée d'air par le tube long, ouvert dans l'atmosphère. Le mélange perd peu à peu sa teinte claire et la matière en suspension, d'abord d'un gris rose, prend finalement une teinte plus foncé; cette transformation exige le passage d'un volume d'air considérable, une faible proportion seulement de l'oxygène de cet air étant utilisée. La réaction engendre du manganite de chaux, c'est-à-dire une combinaison de bioxyde de manganèse et de chaux :

$$MnO,HO + CaO,HO + O = MnO^2,CaO + 2HO.$$

C'est à la production de ce composé que sert la chaux ajoutée en excès au protoxyde de manganèse précipité. Si l'on opère de même sur le protosel non additionné de chaux en excès, l'oxydation s'effectue encore, quoique plus lentement, et elle engendre une combinaison noire de protoxyde et de bioxyde de manganèse, un manganite de manganèse :

$$2MnO,HO + O = MnO^2,MnO + 2HO.$$

Ce composé fournit d'ailleurs des réactions semblables à celles du manganite de chaux. Celui-ci en est plus ou moins chargé quand on opère ainsi qu'il a été dit plus haut.

On transvase le précipité dans une capsule de porcelaine, on ajoute l'acide azotique en excès et on porte à l'ébullition. L'a

s, leur enlève la chaux et le protoxyde de manganèse, qui passent à
t d'azotates, et laisse un résidu de bioxyde de manganèse hydraté :

$$MnO^2,CaO + AzO^5,HO = AzO^5,CaO + MnO^2,HO.$$

introduit de l'acide azotique dans le mélange jusqu'à ce que celui-ci,
s ébullition, conserve une réaction acide très marquée. Il ne reste plus
laver par décantation le précipité à l'eau bouillante, à le recueillir sur
tre et à le sécher.

bioxyde de manganèse régénéré du chlorure peut servir à la pro-
on du chlore. Dans l'industrie, on emploie directement dans ce but le
anite de chaux lavé : en le traitant par l'acide chlorhydrique, la disso-
n de la chaux par l'acide se fait en même temps que la réaction généra-
du chlore (§ 664).

B. — **Chlorure de manganèse.**

Équiv. : MnCl = 63. *F. atom.* : $MnCl^2$ = 126.

Synonyme : Chlorure manganeux.

NHYDRE. — *Masse cristalline* rose, *soluble* dans l'eau avec élévation de tempé-
ure.

TE à 8 ÉQUIVALENTS D'EAU : MnCl + 8HO. — *Sel dimorphe*, formant des cristaux
ivés de deux *prismes rhomboïdaux obliques incompatibles*. — *Déliquescent*. —
ible à 88°, en perdant les 3/4 de son eau. — *Solubilité :* 64 parties dans 100 par-
d'eau à 10°; 124 parties à 62°; au delà de cette dernière température, la solu-
té diminue.

007. PRÉPARATION PAR LE BIOXYDE DE MANGANÈSE ET L'ACIDE
RHYDRIQUE. — Le protochlorure de manganèse constitue le
du de la préparation habituelle du chlore (§ 644). Dans les li-
urs provenant de cette préparation, il se trouve mélangé à
sels de chaux, de baryte, de fer, de cobalt, de plomb, etc.,
uels proviennent du minerai et doivent être éliminés. A cet
, on décante la liqueur dans une capsule de porcelaine et
évapore jusqu'à siccité; l'acide chlorhydrique en excès est
tilisé en même temps que l'eau. La matière sèche, détachée
capsule, est introduite dans un creuset de terre qu'elle
plit, et chauffée jusqu'au rouge : le perchlorure de fer qui
re plus ou moins fortement la masse en jaune, se décompose
s ces conditions, et donne du sesquioxyde de fer. On laisse
oidir et on reprend la masse par l'eau ; la dissolution s'effectue
dégagement de chaleur et le sesquioxyde de fer reste inso-
le. On filtre, puis on évapore la liqueur claire jusqu'à ce que,

à l'ébullition, elle marque 1,48 au densimètre (47° Baumé); l'abandonne enfin au refroidissement.

En égouttant les cristaux et en les faisant cristalliser de nouv par redissolution dans l'eau pure et refroidissement de la liqu on parvient à les débarrasser de la plus grande partie des mati étrangères, celles-ci restant dans les eaux mères.

Si l'on veut purifier plus complètement le chlorure de man nèse, on reprend par l'eau les cristaux provenant d'une prem cristallisation. On prélève une certaine portion de la liqu 1/20 par exemple, et on y verse en agitant du sulfhydrate d' moniaque tant qu'il se produit un précipité ; on lave ce der en diluant beaucoup la masse par de l'eau bouillante, en l sant déposer à l'abri de l'air et en décantant le liquide clair; répète rapidement et plusieurs fois cette opération, jusqu'à que les eaux de lavage ne laissent, après filtration et évaporat ancun résidu sensible. Le précipité de sulfure de manganèse est finalement introduit dans les 19/20 non traités de la dissolut et le mélange est maintenu pendant quelque temps à une t pérature voisine de 100° dans un vase fermé, puis porté à l'é lition : le sulfure de manganèse précipite ainsi le plomb, le cui le nickel et le cobalt, lesquels existent le plus souvent dans minerais de manganèse. On filtre, on évapore jusqu'à ce qu liqueur commence à se troubler à l'ébullition, et on laisse cristalliser par refroidissement.

C. — Sulfate de protoxyde de manganèse.

Equiv. : $SMnO^4$ ou $SO^3,MnO = 75,5$.

P. mol. : $S^2Mn^2O^8$ ou $S^2O^6,2MnO = 151 = SMnO^4$.

1008. *Synonyme* : Sulfate manganeux.

Sel anhydre. — Masse pulvérulente incolore. — *Densité* : 3,1.

Hydrate à 4 équivalents d'eau : $SO^3,MnO + 4HO$. — *Cristaux* roses, volum dérivés d'un prisme rhomboïdal droit. — *Densité* : 2,092. — Perd 1 molécule dans le vide sec. — *Solubilité* maximum vers 75° : 100 grammes dans 79 gr d'eau à 10° ; dans 69 grammes à 75° ; dans 1079 grammes à 101°. — Se forme tout entre 30° et 20°.

Hydrate à 7 équivalents d'eau : $SO^3,MnO + 7HO$. — *Isomorphe* avec le sulfate ordinaire et cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques. — *Très efflor* — Se forme dans le voisinage de 0°.

1009. Préparation par le bioxyde de manganèse et l'

FURIQUE. — Le sulfate de manganèse constitue le résidu de l'une préparations de l'oxygène, la réaction de l'acide sulfurique le bioxyde de manganèse (§ 492). Il faut remarquer cepen- que le sulfate de sesquioxyde de manganèse est un produit rmédiaire de la réaction de l'acide sulfurique sur le bioxyde manganèse, et qu'il n'est détruit complètement que si, lors de réparation de l'oxygène, la température a été maintenue pen- un temps suffisant au point d'ébullition de l'acide sulfurique. faut de cette condition, le résidu est un mélange de sulfate protoxyde de manganèse, de sulfate de sesquioxyde du même al et d'acide sulfurique en excès.

n traite ce résidu *refroidi* par 250 centimètres cubes d'eau de, on l'additionne de solution aqueuse d'acide sulfureux en ntité suffisante pour lui communiquer l'odeur très marquée e composé, et on abandonne le mélange à lui-même pendant heure. On porte à l'ébullition dans un endroit bien ventilé : addition d'acide sulfureux a été suffisante, l'odeur caractéris- e de ce corps doit se manifester jusqu'au moment de l'ébul- n. Lorsqu'on opère sur des quantités importantes, il vaut ux faire passer dans la liqueur chaude un courant de gaz sul- ux, tant que ce dernier est absorbé. Dans les deux cas, l'acide ureux s'oxyde et devient acide sulfurique, aux dépens du sel ganique, lequel passe à l'état de sel manganeux. On filtre la tion, et après l'avoir additionnée de 2 ou 3 centimètres cubes ide azotique, on l'évapore à siccité. Pendant la concentration, de azotique peroxyde le fer que contenait le minerai ; il est même réduit à l'état de vapeurs rutilantes, qui se dégagent et ent être dirigées hors du laboratoire. Reprenant une seconde par 250 centimètres cubes d'eau, on fait digérer la liqueur un excès de carbonate de chaux pulvérisé ; celui-ci sature de sulfurique libre en dégageant du gaz carbonique et en for- t du sulfate de chaux insoluble ; de plus il précipite le ses- oxyde de fer. La séparation du fer est complète quand un antillon de la solution ne donne plus de précipité bleu avec le ocyanure de potassium. On filtre de nouveau pour séparer le ate de chaux, l'oxyde ferrique et le carbonate de chaux en ès, puis on concentre la liqueur par évaporation dans une cap- e de porcelaine, en s'arrêtant seulement lorsque la liqueur ude a une densité égale à 1,44 (44° Baumé). Par refroidis-

de manganèse des acides manganique et permanganique, lesquels forment avec la potasse du manganate et du permanganate de potasse. Après avoir laissé refroidir la masse verdâtre obtenue, on la pulvérise et on la dissout à l'ébullition dans 600 centimètres cubes d'eau. On ajoute peu à peu à la liqueur de l'acide azotique dilué jusqu'à ce qu'une goutte de la solution, déposée à l'aide d'une baguette sur du papier à filtrer, produise un cercle rose passant rapidement au brun, mais ne forme plus une tache verte. Le manganate est alors changé par l'acide azotique en permanganate, suivant la réaction indiquée précédemment (§ 1011); de plus, l'alcali en excès passe à l'état d'azotate. On laisse déposer, on décante la solution claire, on filtre le dépôt sur un tampon d'amiante ou de fulmi-coton, et on évapore la liqueur limpide jusqu'à ce qu'elle commence à abandonner des cristaux. On la laisse enfin refroidir; le permanganate de potasse cristallise. Les eaux mères, décantées après vingt-quatre heures et évaporées, fournissent une nouvelle quantité de produit; elles retiennent l'azotate de potasse, qui est beaucoup plus soluble.

Au lieu d'employer l'acide azotique, on peut faire passer dans le mélange, jusqu'à saturation, un courant de gaz carbonique, qui produit des réactions analogues.

Pour purifier le permanganate de potasse, on le redissout dans l'eau chaude, on fait une solution qui, bouillante, marque 1,21 au densimètre (25° Baumé), et on laisse refroidir lentement. Si la liqueur est trouble, il faut préalablement la laisser déposer ou la filtrer dans un entonnoir dont la douille est garnie d'un tampon d'amiante ou de fulmi-coton; elle ne peut être filtrée avec du papier ou du coton, ceux-ci étant attaqués par elle très rapidement.

Les cristaux égouttés doivent être séchés à l'abri de toute matière organique, et notamment des poussières atmosphériques.

1014. Propriétés. — Le permanganate de potasse, chauffé jusqu'au rouge sombre dans un tube à essai, dégage de l'oxygène et laisse un résidu de manganate et d'oxyde de manganèse; ce résidu, repris par une petite quantité d'eau, donne une liqueur dont la coloration verte est caractéristique du manganate, et qui tient l'oxyde en suspension.

Chauffé avec un excès d'hydrate de potasse, le permanganate

gé en acide manganique, lequel a formé avec la potasse un ert, stable à haute température. On laisse refroidir *com-ment* et on ajoute fort peu d'eau dans la capsule; la solu- verte, éclaircie par le repos et décantée, peut être employée constater les réactions du manganate.

endue de beaucoup d'eau, cette solution se trouble, laisse ser du bioxyde de manganèse hydraté et devient rose, une e de manganate de potasse étant changée en permanganate Mn^2O^7,KO; en même temps de la potasse devient libre :

$$3\,MnO^3,KO + 2\,HO = Mn^2O^7,KO + MnO^2 + 2\,KO,HO.$$

transformation est plus rapide lorsqu'on ajoute de l'acide rique ou de l'acide azotique dilués; dans ce cas, il ne se e pas de précipité, mais un sel de protoxyde de manganèse :

$$5\,(MnO^3,KO) + 4\,(AzO^5,HO) =$$
$$2\,(Mn^2O^7,KO) + AzO^5,MnO + 3\,(AzO^5,KO) + 4\,HO.$$

azotate de potasse peut être substitué à une quantité cor- ondante de chlorate dans la préparation.

E. — **Permanganate de potasse.**

quiv. : Mn^2KO^8 ou $Mn^2O^7,KO = 158$. *F. atom.* : $Mn^2K^2O^8 = 316$.

Cristaux foncés, mordorés, dérivés d'un *prisme rhomboïdal droit*, dépourvus u de cristallisation, donnant une poudre rouge. — *Densité* : 2,71. — *Décrépite* rement par la chaleur qui lui enlève de l'oxygène. — *Solubilité* : 1 partie 16 parties d'eau à 15°; plus grande à chaud. Solution rouge pourpre. — Décom- par la plupart des substances oxydables.

13. Préparation par le bioxyde de manganèse. — On mé- 40 grammes de potasse caustique avec 20 grammes de chlo- de potasse pulvérisé et une petite quantité d'eau, ou bien re 100 grammes (69 centimètres cubes) de lessive de potasse 45 de densité (45° Baumé) avec 20 grammes de chlorate de sse pulvérisé. On ajoute à l'un ou à l'autre mélange 40 gram- de bioxyde de manganèse en poudre très fine. On fait avec ut une pâte homogène, que l'on dessèche à une douce chaleur, ne plaque de tôle ou sur une pelle à feu, que l'on introduit un creuset couvert, et que l'on porte au rouge sombre pen- vingt minutes. Le chlorate de potasse donne avec le bioxyde

de manganèse des acides manganique et permanganique, lesquels forment avec la potasse du manganate et du permanganate de potasse. Après avoir laissé refroidir la masse verdâtre obtenue, on la pulvérise et on la dissout à l'ébullition dans 600 centimètres cubes d'eau. On ajoute peu à peu à la liqueur de l'acide azotique dilué jusqu'à ce qu'une goutte de la solution, déposée à l'aide d'une baguette sur du papier à filtrer, produise un cercle rose passant rapidement au brun, mais ne forme plus une tache verte. Le manganate est alors changé par l'acide azotique en permanganate, suivant la réaction indiquée précédemment (§ 1011); de plus, l'alcali en excès passe à l'état d'azotate. On laisse déposer, on décante la solution claire, on filtre le dépôt sur un tampon d'amiante ou de fulmi-coton, et on évapore la liqueur limpide jusqu'à ce qu'elle commence à abandonner des cristaux. On la laisse enfin refroidir; le permanganate de potasse cristallise. Les eaux mères, décantées après vingt-quatre heures et évaporées, fournissent une nouvelle quantité de produit; elles retiennent l'azotate de potasse, qui est beaucoup plus soluble.

Au lieu d'employer l'acide azotique, on peut faire passer dans le mélange, jusqu'à saturation, un courant de gaz carbonique, qui produit des réactions analogues.

Pour purifier le permanganate de potasse, on le redissout dans l'eau chaude, on fait une solution qui, bouillante, marque 1,21 au densimètre (25° Baumé), et on laisse refroidir lentement. Si la liqueur est trouble, il faut préalablement la laisser déposer ou la filtrer dans un entonnoir dont la douille est garnie d'un tampon d'amiante ou de fulmi-coton; elle ne peut être filtrée avec du papier ou du coton, ceux-ci étant attaqués par elle très rapidement.

Les cristaux égouttés doivent être séchés à l'abri de toute matière organique, et notamment des poussières atmosphériques.

1014. Propriétés. — Le permanganate de potasse, chauffé jusqu'au rouge sombre dans un tube à essai, dégage de l'oxygène et laisse un résidu de manganate et d'oxyde de manganèse : ce résidu, repris par une petite quantité d'eau, donne une liqueur dont la coloration verte est caractéristique du manganate, et qui tient l'oxyde en suspension.

Chauffé avec un excès d'hydrate de potasse, le permanganate

range tout entier en manganate, et la solution rouge devient e.

ertaines matières organiques effectuent la même réduction. ne solution de permanganate de potasse, rendue alcaline quelques gouttes de lessive de potasse, on ajoute un peu ool, la liqueur devient verte; cette transformation s'opère dès mpérature ordinaire. Diverses substances minérales réduc-s, l'hyposulfite de soude, par exemple, agissent de même.

aucoup d'autres matières oxydables poussent plus loin la ction et donnent du protoxyde de manganèse. C'est ainsi ne solution de permanganate de potasse, acidulée par une e quantité d'acide sulfurique, est décolorée entièrement par zotites, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le protochlo-de fer, le protochlorure d'étain, etc. Chauffée avec l'acide hydrique, elle donne d'abord un précipité brun, qui se dis-bientôt en formant une solution brune; par une réaction ndaire, le mélange chauffé fournit du chlore.

13.

ÉTAIN

Équiv. : Sn = 59. *P. atom.* : Sn = 118.

Métal blanc, légèrement bleuâtre, mou, très malléable, peu tenace, dégageant qu'on le frotte une odeur particulière. — *Cristallisant* en prismes rhomboïdaux ts. — *Densité :* 7,285 fondu ; 7,293 laminé ; 7,180 cristallisé. — *Point de fusion :* °. — *Non volatil.* — *Chaleur spécifique :* 0,05623. — *Coefficient de dilatation :* 02193.

016. Cristallisation. — On place, dans un vase cylindrique it, un petit vase à précipiter par exemple, une solution très entrée de protochlorure d'étain, préalablement additionnée ide chlorhydrique. Dans cette solution, on introduit jusqu'au une lame d'étain de 1 millimètre d'épaisseur, de 15 mil-tres de largeur et d'une hauteur supérieure à celle du vase, a maintenant verticale au moyen d'un fil fixé aux bords du e par un peu de cire. L'appareil étant placé dans un endroit on pourra le laisser séjourner immobile pendant plusieurs s, on verse lentement et le plus doucement possible, une

couche d'eau de 1 à 2 centimètres d'épaisseur sur la solution de chlorure d'étain; la densité relativement grande de cette dernière permet d'éviter le mélange des deux liquides. Au bout d'un certain temps, on voit se déposer sur la lame d'étain, à la surface de séparation des deux liquides, des cristaux d'étain qui s'accroissent lentement, et peuvent atteindre, après une ou deux semaines, plusieurs centimètres de longueur. Ces cristaux, très brillants, peuvent être lavés à l'eau distillée, séchés et conservés.

On admet d'ordinaire que la lame d'étain, plongée dans les deux liquides, devient l'origine d'un courant électrique qui provoque le dépôt du métal par électrolyse. La lame se dissout elle-même dans les parties inférieures à celles où s'opère le dépôt.

La cristallisation ne se fait bien qu'avec une solution de protochlorure acidulée. En liqueur neutre et non recouverte d'eau, le métal se dépose cependant, mais en fort petite quantité seulement et sous des formes peu nettes.

A. — Protoxyde d'étain.

Équiv. : SnO = 67. *F. atom.* : SnO = 134.

1017. *Synonyme :* Oxyde stanneux.

Oxyde anhydre. — *Composé* insoluble dans l'eau et les alcalis, soluble dans les acides. — Existe sous *trois modifications allotropiques.* 1° *Oxyde brun-olive :* modification la plus stable, forme des lamelles douces au toucher. 2° *Oxyde noir :* cristaux cubiques, de densité 6,1, transformables par la chaleur en lamelles d'oxyde brun-olive. 3° *Oxyde rouge :* composé d'un rouge vif, se modifiant très facilement, notamment quand on le frotte avec un corps dur, et passant alors à l'état d'oxyde brun-olive.

Oxyde hydraté : SnO,HO. — *Précipité* blanc, *amorphe,* insoluble dans l'eau, perdant son eau par l'action de la chaleur.

1018. Préparation. — Dans une solution de protochlorure d'étain, on verse de l'ammoniaque en très léger excès. Il se produit un précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain :

$$SnCl + AzH^3 + 2HO = SnO,HO + AzH^4Cl.$$

On lave le précipité à l'eau froide et on le sèche à l'air libre.

Si, au lieu de le laver, on le chauffe dans la liqueur où il a pris naissance, c'est-à-dire au contact du chlorhydrate d'ammoniaque, en ayant soin d'ajouter au mélange un grand excès de ce dernier sel, qu'on évapore le tout dans une capsule de porcelaine, puis

»n dessèche le résidu en évitant une trop grande élévation de pérature, on obtient l'oxyde d'étain anhydre sous la forme de nodification rouge. Après refroidissement, si l'on frotte cet le rouge avec une baguette de verre, il se change en oxyde n-olive (M. Fremy).

hydrate de protoxyde d'étain se dissout dans la lessive de le diluée. Quand on maintient en ébullition une solution ainsi parée, mais contenant un excès d'hydrate non dissous, c'est-à- obtenue en ajoutant à du prochlorure d'étain une quantité cali suffisante pour précipiter l'oxyde et même pour le redis- lre partiellement, mais non en entier, il se dépose de l'oxyde ain anhydre noir (Berthollet fils). Ce dernier, lavé et des- é, puis chauffé dans un tube à essai, à l'abri de l'air, se pul- se et se change en oxyde brun-olive.

e même corps s'obtient à l'état cristallisé lorsqu'on place la tion sodique ou potassique d'oxyde d'étain dans le vide, sous cloche contenant en même temps un vase largement ouvert et i d'acide sulfurique concentré : la solution, en s'évaporant, ose de l'oxyde noir cristallisé.

uand on fait bouillir avec de l'eau chargée d'un grand excès monіaque libre, de l'hydrate de protoxyde d'étain, ce dernier hange en protoxyde d'étain brun-olive (M. Chevreul). Sous cette ne qui est stable, il peut être lavé à l'eau, séché et conservé.

B. — Bioxyde d'étain.

Équiv. : $SnO^2 = 75$. *F. atom.* : $SnO = 150$.

Synonymes : Acide stannique, oxyde stannique.

E ANHYDRE. — *Synonyme* : Cassitérite. — Composé incolore ou jaune, *dimorphe*, stallisant en prismes rhomboïdaux droits ou en prismes droits à base carrée. *Densité* : 6,6 à 6,9. — *Insoluble* dans l'eau.

E STANNIQUE : $SnO^2,HO + HO$. — *Synonyme* : acide orthostannique. — Masse géla- euse, blanchâtre, perdant un équivalent d'eau à 100°. — *Insoluble* dans l'eau, uble dans les alcalis et les acides, mais devenant insoluble dans ces derniers r la dessiccation qui le change en acide métastannique. — *Acide monobasique* pour e molécule contenant 1 équivalent d'étain.

E MÉTASTANNIQUE : $Sn^5O^{10},HO + 9\ HO$. — Poudre cristalline, blanche, *insoluble* ns l'eau, dans les acides dilués et dans l'ammoniaque. — De même composition que cide stannique, mais *acide monobasique* pour une molécule contenant 5 équi- lents d'étain. — Perd 5 équivalents d'eau à 100° et devient $Sn^5O^{10},HO + 4\ HO$.

20. BIOXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE. — On l'obtient en calcinant l'acide nique et l'acide métastannique.

1021. Acide stannique. — A une dissolution de bichlorure d'étain, on ajo de l'ammoniaque; il se forme un précipité gélatineux d'acide stanni hydraté, assez difficile à laver. On le lave cependant par décantation, a de l'eau froide. On le dessèche à l'air libre. L'acide stannique gélati est soluble dans l'acide azotique, mais la dessiccation lui fait perdre, moins partiellement, cette propriété. Il est soluble dans la potasse et soude.

1022. Acide métastannique. — Quand on verse de l'acide a tique ordinaire sur de l'étain grenaillé, une réaction des p énergiques se déclare, l'étain s'oxyde et se change en acide m stannique, aux dépens de l'acide azotique qui est transformé hypoazotide; les vapeurs rutilantes doivent être dirigées dans cheminée à fort tirage. En opérant dans un matras, on verse à peu l'acide sur le métal, jusqu'à ce qu'une nouvelle affusio liquide ne provoque plus de dégagement gazeux. On ajoute a de l'eau distillée, et on lave le produit solide à l'eau distillée, décantation avec filtration (§ 374), jusqu'à ce que les eaux de la ne rougissent plus le tournesol. On verse alors le produit su filtre, on l'égoutte et on le sèche à l'air.

L'expérience ne doit pas être faite avec de l'acide azoti monohydraté, l'étain donnant lieu, comme le fer, au phénom de la *passivité* (§ 962).

L'acide métastannique se dissout dans la lessive de pota Les acides le précipitent de cette dissolution sous forme g tineuse; il est alors soluble dans l'ammoniaque, qui ne le dis pas sous la forme ordinaire; de plus, il se change par l'éb tion en acide métastannique insoluble. Il peut être distingu l'acide stannique au moyen du protochlorure d'étain : celu versé sur l'acide métastannique, le colore en jaune, et donne liqueur jaune également; il se forme ainsi du métastannat protoxyde d'étain. L'acide stannique reste incolore dans les m circonstances.

C. — Bisulfure d'étain.

Équiv. : $SnS^2 = 91$. *P. atom.* : $SnS^2 = 182$.

1023. *Synonymes :* Or mussif, persulfure d'étain, sulfure stannique. — *Compos tallin*, en paillettes hexagonales, à éclat métallique, jaune, brillant, à touche — *Densité :* 4,6. — Perd du soufre par l'action d'une chaleur très élevée, e nant du sesquisulfure d'étain. — *Insoluble* dans l'eau, soluble dans les alc les sulfures alcalins.

24. Préparation par voie sèche. — Le sulfure d'étain pré-
par voie sèche constitue l'or mussif du commerce. Pour l'ob-
, on prend 24 grammes d'étain grenaillé, 12 grammes de
ure, 14 grammes de soufre pulvérisé ou de fleur de soufre, et
ammes de chlorhydrate d'ammoniaque. On introduit l'étain
une cuiller de fer; on le chauffe doucement jusqu'à fusion,
non au delà; dès qu'il est fondu, on enlève la cuiller du feu
y verse le mercure. On agite avec une tige de fer pour allier
ux métaux, on laisse refroidir et avant la solidification de
lgame, on coule celui-ci dans un mortier de porcelaine où
triture jusqu'à refroidissement complet. On ajoute à la pou-
btenue le soufre et le chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisés,
fait avec le tout un mélange homogène qu'on introduit dans
atras à fond plat de 125 centimètres cubes, en verre peu fusi-
n dispose le matras dans un bain de sable, en l'enfonçant
'à une hauteur un peu supérieure au niveau de la matière
l'intérieur (voy. fig. 151, § 247), puis on chauffe jusqu'au
sombre.

réaction est assez complexe : il se sublime du chlorhydrate
noniaque, du sulfure de mercure, du chlorure de mercure,
chlorure d'étain, et il reste au fond du matras une couche
etée, cristalline, de bisulfure d'étain. Le chlorhydrate d'am-
aque semble servir surtout à entraîner par sa vapeur les
s substances qui doivent être expulsées du mélange.

est indispensable que la température ne dépasse pas le rouge
re. Si cette précaution n'est pas observée, le bisulfure
n se change, au moins partiellement, en sesquisulfure, sub-
e jaune grisâtre, à aspect métallique, et même en protosul-
gris bleuâtre foncé, composés faciles à distinguer de l'or
f; toutefois le protosulfure ne se forme guère que lorsque
pérature a atteint le rouge blanc. Dès que la volatilisation
lorhydrate d'ammoniaque s'effectue nettement, on doit main-
la même température jusqu'à la fin sans l'élever davantage,
i d'ailleurs entraînerait la fusion du verre du matras.

dirige soigneusement les vapeurs dans une cheminée, et
rête l'opération lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs.
s refroidissement, on casse le matras et on sépare le pain de
fure d'étain des matières différemment colorées qui l'en-
nt.

D. — Protochlorure d'étain.

Équiv. : SnCl = 94,5. *F. atom.* : $SnCl^2$ = 189.

1025. *Synonyme* : Chlorure stanneux.

SEL ANHYDRE. — *Synonyme* : Beurre d'étain. — *Sel incolore*, transparent, à aspect gras, fusible vers 250°, bouillant au rouge, légèrement déliquescent.

SEL HYDRATÉ : SnCl + 2HO. — *Synonyme* : Sel d'étain du commerce. — *Cristaux* incolores, à saveur métallique intense, dérivés d'un *prisme rhomboïdal oblique*. — *Densité* : 2,71. — *Point de fusion* : 37°,7 à 40°, 5. — Perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique par la chaleur, en se changeant partiellement en oxychlorure. — *Solubilité* : 269 parties de sel supposé sec, dans 100 parties d'eau à 15°. — Très oxydable.

1026. PRÉPARATION PAR L'ÉTAIN ET L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — On introduit dans un matras 30 grammes d'étain en grenaille et on verse sur lui, peu à peu, 60 grammes d'acide chlorhydrique concentré. L'attaque du métal commence d'ordinaire à froid et élève la température du mélange. En hiver, on commence la réaction en chauffant le matras pendant quelques instants. Il se fait du protochlorure d'étain et de l'hydrogène :

$$Sn + HCl = SnCl + H.$$

Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on chauffe doucement vers 70°, mais sans porter le liquide à l'ébullition. La dissolution du métal se poursuit alors jusqu'à ce que la liqueur ait une densité égale à 2,020 ou 2,100. On laisse déposer, on sépare par décantation les flocons métalliques provenant de la dissolution incomplète de l'étain, et on abandonne le liquide à lui-même. Le sel cristallise peu à peu par refroidissement.

On égoutte les cristaux et on les conserve dans des vases soigneusement bouchés. Le protochlorure d'étain absorbe, en effet, l'oxygène de l'air humide et se transforme, partiellement en bichlorure, partiellement en oxychlorure; l'oxydation est plus rapide dans les liqueurs diluées.

1027. PROPRIÉTÉS. — Le protochlorure d'étain donne avec une petite quantité d'eau une solution limpide. Si l'on dilue beaucoup cette dernière, le liquide se trouble et de l'oxychlorure d'étain se précipite, tandis que la liqueur retient de l'acide chlorhydrique libre. L'addition de ce dernier acide au mélange, empêche la formation du précipité ou le redissout.

el est un agent de réduction très énergique. Sa solution déco- permanganate de potasse ; elle réduit l'acide chromique à l'oxyde de chrome ; elle précipite le bichlorure de cuivre a solution verte, à l'état de protochlorure incolore ; elle trans- à l'ébullition le minium ou l'oxyde puce de plomb en chlo- le plomb blanc ; elle donne un précipité de bleu de Prusse on l'ajoute au mélange brun, mais limpide, de perchlorure et de ferricyanure de potassium.

E. — Bichlorure d'étain.

: $SnCl^2 = 130 = 2$ *vol.* *P. mol.* : $Sn^2Cl^4 = 260 = SnCl^4 = 4$ *vol.*

ynonymes : Chlorure stannique, perchlorure d'étain.

IYDRE. — *Synonyme* : Liqueur fumante de Libavius. — *Liquide* incolore, *fu-* très abondamment à l'air humide. — *Densité :* 2,267 à 0°. — *Point d'ébul-* : 120° sous la pression 0m,767. — *Densité de vapeur* ramenée à 0° et à la on 0m,760 : 9,1997 par rapport à l'air ; 132,5 par rapport à l'hydrogène. — be l'humidité de l'air en produisant l'hydrate à 5 équivalents d'eau.

E A 5 ÉQUIVALENTS D'EAU : $SnCl^2 + 5\,HO$. — *Synonyme :* Oxymuriate d'étain. *ismes* rhomboïdaux obliques, incolores, fusibles à 80°, perdant de l'eau et de e chlorhydrique à une température plus élevée, en donnant du bioxyde d'étain ; nt un équivalent d'eau dans le vide sec. — *Solubilité* dans l'eau considérable. composé par ébullition prolongée avec l'eau.

ES à 1, 3, 8 et 9 équivalents d'eau.

PRÉPARATION

9. PAR L'ÉTAIN ET LE CHLORE. — L'appareil dont on fait se compose (fig. 291) d'une cornue de verre C, tubulée, capacité de 250 centimètres cubes, à la tubulure de laquelle apté, au moyen d'un bouchon fermant exactement, un tube re *t*, une fois recourbé et pénétrant jusque vers le fond de la e. Le col de cette dernière est fixé à celui d'un ballon B, et à long col, au moyen d'un bouchon percé. Enfin le bou- qui ferme la tubulure du ballon est traversé par un tube *n*, rbé une fois. L'appareil doit être préalablement desséché oin, l'eau détruisant le produit qu'il s'agit de préparer. La e est disposée sur un petit fourneau à gaz et le ballon est é jusqu'à sa tubulure dans une terrine remplie d'eau froide. ce dans la cornue 30 grammes d'étain, qu'on liquéfie en ant la panse de la cornue bien protégée par une toile mé- e. Les choses étant ainsi disposées, on fait arriver par le

tube *t*, adapté à la tubulure de la cornue, un courant de c
gazeux (§ 644) produit dans le ballon A, et desséché à l
sulfurique dans les flacons laveurs L et K.

L'orifice du tube *t*, qui amène le chlore, étant à quelques
mètres seulement au-dessus de la surface du métal fondu, l
binaison s'effectue avec un dégagement de chaleur considéra
même, si le courant de chlore est rapide, avec producti
phénomènes lumineux. Le bichlorure d'étain est accompa
protochlorure si le gaz est amené lentement, mais à la tempé
de fusion du métal, il distille seul et se condense dans le
refroidi, tandis que le protochlorure se change en bichloru

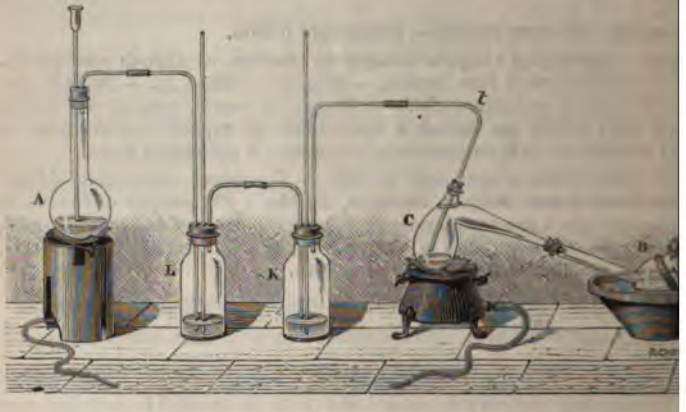


FIG. 291. — Bichlorure d'étain anhydre.

l'intervention d'une nouvelle quantité de chlore. Finale
panse de la cornue se vide et tout le métal, à l'état de bich
passe dans le ballon. Le produit, blanc lorsqu'il est pur, est
souvent coloré en jaune par des traces de chlorure ferri
par un excès de chlore.

L'absorption du gaz se fait d'autant mieux que l'orifice d'
du gaz est plus voisin de la surface métallique. Si du chlo
combiné s'échappe par la tubulure du ballon, il est néces
relier le tube *n* à un second tube courbé, plongeant dans
de chaux ou dans une dissolution de potasse, qui absorben

Lorsqu'il s'agit de produire une plus forte propor
bichlorure d'étain, on place un réfrigérant de Liebig e
cornue et le ballon.

Pour purifier le produit, on le met en contact pendant quelque ips avec un peu d'étain, qui se combine au chlore en excès, is reste sans action à froid sur le bichlorure d'étain anhydre; décante et on rectifie ensuite en recueillant ce qui passe dans oisinage de 120°.

Le bichlorure d'étain anhydre doit être conservé à l'abri de , dans un vase bien sec. L'eau, en agissant sur lui en quan- limitée, le transforme en hydrate à 5 équivalents d'eau.

1030. BICHLORURE D'ÉTAIN CRISTALLISÉ. — Ce sel hydraté s'ob- t plus simplement en faisant agir un oxydant sur le proto- rure d'étain. Pour cela, on opère d'ordinaire sur l'eau mère ristallisation du protochlorure (§ 1026).

pérant dans un matras, on fait passer un courant de chlore 44) dans cette solution saturée et on chauffe doucement; lore s'absorbe et le protochlorure d'étain passe à l'état de lorure. Lorsque le gaz cesse de se dissoudre, on laisse refroidir bichlorure hydraté cristallise.

n peut encore additionner la solution de protochlorure d'étain moitié de son volume d'acide chlorhydrique, chauffer, puis r par petites portions, dans le mélange, de l'acide azotique; i-ci agit comme agent d'oxydation et par suite de chloruration, action oxydante se portant sur l'acide chlorhydrique en pré- e. Il se dégage, à chaque affusion de réactif, des vapeurs antes abondantes. Bientôt la liqueur grisâtre et opaline, nt jaune et s'éclaircit; ce point atteint, on laisse refroidir et l cristallise avec 5 équivalents d'eau. La concentration de la ur la plus favorable à la cristallisation correspond à la densité (70° Baumé), à l'ébullition.

14.

ANTIMOINE

Équiv. : Sb = 120 = *P. atom.*

Synonyme : Régule d'antimoine. — *Métal blanc*, brillant, dur, à cassure lamel- , à surface marquée de cristaux arborescents, décrit pour la première fois par Valentin à la fin du quinzième siècle. — *Cristallise* en *rhomboèdres*. — *Densité* : à 6,86. — *Point de fusion* : 450°. — *Volatil* et distillable à l'abri de l'air, ge blanc. — *Chaleur spécifique* : 0,0507. — *Coefficient de dilatation* : 0,0033 *altérable* à l'air froid; combustible à chaud.

1032. Préparation par le sulfure d'antimoine et le fer. — Le sulfure d'antimoine naturel ou *stibine* est le principal minerai d'antimoine. On peut le transformer en antimoine en lui enlevant son soufre au moyen d'un autre métal, le fer, par exemple.

On pulvérise 30 grammes de sulfure d'antimoine naturel et on les mélange dans le mortier avec 30 grammes de carbonate de soude sec. On introduit le tout dans un creuset, en répartissant dans la masse 15 grammes de fer sous forme de fil de fer ou de pointes de Paris fines. On couvre le creuset et on le porte au rouge vif, dans un fourneau à réverbère. La réaction engendre du sulfure de fer et de l'antimoine :

$$SbS^3 + 3\,Fe = 3\,FeS + Sb.$$

Le carbonate de soude fondu dissout le protosulfure de fer et le sépare de l'antimoine, en formant une scorie beaucoup moins dense que ce métal. On agite plusieurs fois la masse avec une tige de fer, puis, la réaction étant terminée, on laisse refroidir. En cassant ensuite le creuset, on trouve sa partie inférieure occupée par un culot d'antimoine, que l'on sépare mécaniquement de la scorie fragile qui le recouvre. Le métal obtenu par ce procédé est toujours chargé de fer.

1033. Purification. — Le métal que fournit le commerce est également fort impur. Il est chargé de fer, de plomb, de cuivre, de soufre, d'arsenic, etc. Il doit être purifié avant de servir aux diverses préparations dont il sera question plus loin.

A cet effet, on fond l'antimoine (48 grammes) avec du sulfure d'antimoine pulvérisé (3 grammes) et du carbonate de soude desséché (6 grammes). On place le mélange dans un creuset fermé, que l'on porte au rouge dans un fourneau à réverbère. On maintient la masse en fusion pendant une heure, en l'agitant de temps en temps avec une tige de fer. Le sulfure d'antimoine transforme en sulfures les métaux étrangers et une partie de l'arsenic ; ces sulfures forment avec le sel de soude fondu une scorie qu'il est facile de séparer après refroidissement. Le métal est soumis ensuite à une seconde fusion avec 6 grammes de carbonate de soude ; dans la masse fondue, on projette peu à peu, par petites portions et en tant, 2 grammes d'azotate de potasse pulvérisé. Ce dernier ox

enic et le transforme en arséniate de soude. La séparation arsenic n'est complète dans ces circonstances que si l'antie est chargé de fer, celui-ci formant un sulfo-arséniure qui les réactions plus faciles; on reconnaît la présence de ce l à la coloration noire qu'il communique à la scorie. Lorsque est absent de la scorie, on ajoute 1 gramme de sulfure de On maintient la masse en fusion pendant une heure.

ur obtenir de l'antimoine bien purifié, il est utile, entre la ière et la seconde fusion indiquées ci-dessus, de fondre le l avec du carbonate de soude seul, afin de séparer complènt la scorie du premier traitement.

nalement, on fond le métal et on le coule dans une *lingotière*. nstrument est constitué par un bloc de fonte ou de bronze, orte des cannelures dans lesquelles on verse le métal liquide; -ci, en se solidifiant, conserve la forme des cavités qui lui ervi de moule.

A. — Oxyde d'antimoine.

Équiv. : $SbO^3 = 144$. *P. mol.* : $Sb^2O^6 = 288 = Sb^2O^3$.

Synonymes : Protoxyde d'antimoine, trioxyde d'antimoine.

ANHYDRE. — *Synonymes* : Anhydride antimonieux, fleurs argentines d'anine, valentinite, exitèle, sénarmontite. — *Composé incolore*, connu dès le nencement du quatorzième siècle. — *Dimorphe :* cristallise en prismes rhomaux droits ou en octaèdres réguliers (isodimorphe avec l'anhydride arsénieux). *ensité :* 3,72 (prismatique); 5,11 (octaédrique). — Devenant jaune à chaud. — *ble* au rouge. — *Sublimable.* — *Insoluble* dans l'eau.

HYDRATÉ : SbO^3,HO. — *Synonyme :* Hydrate antimonieux, acide antimonieux. omposé amorphe, instable, se transformant en oxyde anhydre dans l'eau chaude. oluble dans les alcalis.

PRÉPARATION

35. PAR OXYDATION DE L'ANTIMOINE. — On place 30 grammes imoine métallique dans un têt de 10 centimètres de diamètre; couvre celui-ci d'un autre têt semblable (fig. 292), dont le est percé en son milieu d'un petit trou, et sur les bords duquel pratiqué quelques entailles destinées à donner accès à l'air l'appareil. On chauffe le têt inférieur jusqu'à fusion du et même un peu au delà. A cette température, l'antimoine be l'oxygène de l'air et donne de l'oxyde d'antimoine, qui pose à la surface du métal ou sur les parois des têts, sous la

forme de longues aiguilles brillantes et incolores. La température ne doit pas être assez élevée pour fondre ces cristaux, c'est-à-dire dépasser le rouge sombre.

La quantité de produit étant suffisante, on laisse refroidir et on sépare les aiguilles cristallines, qui sont des prismes rhomboïdaux droits, le plus souvent accompagnés de quelques octaèdres. Ces derniers sont d'autant moins abondants que l'air s'est renouvelé plus facilement entre les deux têts.

FIG. 292. — Oxyde d'antimoine.

L'oxyde octaédrique, sublimé dans le même appareil, se change en oxyde prismatique.

L'oxyde d'antimoine absorbant à chaud l'oxygène de l'air pour former de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine SbO^3,SbO^5, ce dernier se trouve fréquemment mélangé à l'oxyde d'antimoine SbO^3 dans les fleurs argentines.

1036. PAR PRÉCIPITATION. — L'oxyde d'antimoine hydraté s'obtient par précipitation. Pour cela, on verse, en agitant, une solution froide et diluée de protochlorure d'antimoine dans une solution, froide également, de carbonate de soude. Il se dégage de l'anhydride carbonique, il se forme du chlorure de sodium et l'oxyde hydraté insoluble qui se précipite :

$$SbCl^3 + 3(CO^2,NaO) + HO = SbO^3,HO + 3NaCl + 3CO^2.$$

On lave ce dernier à l'eau froide et par décantation.

L'oxyde hydraté ne peut être préparé ni lavé à chaud sans devenir cristallin et se transformer en oxyde anhydre. Cette transformation s'opère toujours rapidement, même quand on opère à froid.

La réaction pratiquée à chaud, constitue une bonne préparation de l'oxyde d'antimoine anhydre. Le produit doit être maintenu en ébullition pendant quelque temps avec un excès de carbonate de soude pour assurer la décomposition de l'oxychlorure qui se forme d'abord.

B. — Anhydride et acides antimoniques.

1027. ANHYDRIDE ANTIMONIQUE : Sb^2O^{10}. — *Synonyme* : Pentoxyde d'antimoine. — *Composé* blanc ou légèrement jaune, pulvérulent, de *densité* 6,6, décomposable au rouge en perdant de l'oxygène et en formant l'antimoniate d'oxyde d'antimoine SbO^3,SbO^5. — *Insoluble* dans l'eau et les acides.

ANTIMONIQUE MONOBASIQUE : SbO^5,HO. — *Synonymes :* Matière perlée de Kerkgius ; devrait être appelé acide méta-antimonique. — *Acide monobasique*, comparable à l'acide métaphosphorique, contenant en plus de la formule précédente, quand il a été desséché à l'air froid, 4 équivalents d'eau qu'il perd par dessiccation à 100°. — Pulvérulent, jaune, presque insoluble dans l'eau à laquelle il donne cependant une réaction acide, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans les lessives alcalines.

ANTIMONIQUE BIBASIQUE : $SbO^5,2\,HO$. — *Synonymes* : Acide méta-antimonique ; devrait être appelé acide pyro-antimonique. — *Acide bibasique*, comparable à l'acide pyrophosphorique.— Précipité blanc, contenant en plus, quand on le précipite, 2 HO qu'il perd à 100°. — Plus soluble dans l'eau que le précédent, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'eau acidulée. — Peu stable ; se transformant en acide monobasique, rapidement à 200°, lentement à des températures moins élevées.

1038. PRÉPARATION DE L'ACIDE MONOBASIQUE. — On traite dans un ballon 20 grammes d'antimoine métallique concassé, par une eau régale très riche en acide azotique, soit par un mélange de 20 grammes d'acide azotique avec 20 grammes d'acide chlorhydrique. Il se dégage des vapeurs rutilantes et le métal se change peu à peu en une matière pulvérulente jaune. On facilite l'action en chauffant le ballon. L'oxydation terminée, on remplit le ballon d'eau, et on laisse déposer l'acide antimonique qu'on lave ensuite à l'eau distillée, par décantation avec filtration. On recueille le produit sur le filtre, on l'essore et on le sèche à l'étuve à 100°, ou même à l'air, entre deux feuilles de papier à filtrer. Dans ce dernier cas, il retient une plus forte proportion d'eau, comme qu'il a été dit plus haut.

1039. PRÉPARATION DE L'ACIDE BIBASIQUE. — Le perchlorure d'antimoine se dissout dans une très petite quantité d'eau ; mais, si on le met en contact avec un excès de ce liquide, il se décompose en donnant de l'acide chlorhydrique et un oxychlorure $SbCl^3O^2$,

$$SbCl^5 + 2\,HO = 2\,HCl + SbCl^3O^2;$$

ce dernier se détruit lui-même sous l'action de l'eau en excès, pour former de nouveau de l'acide chlorhydrique ainsi que de l'acide antimonique insoluble, qui reste insoluble pour la plus grande partie. On laisse déposer le précipité et on le lave par décantation avec le moins possible d'eau froide, qui dissout le dissolvant très notablement.

Il forme avec les bases deux classes de sels, comparables à celles des phosphates : des sels acides SbO^5,HO,MO, appelés d'abord *bi-métantimoniates* par M. Fremy, et des sels neutres $SbO^5,2\,MO$, appelés *métantimoniates neutres*.

C. — Antimoniate de potasse.

Équiv. : $SbKO^6$ ou $SbO^5,KO = 207 = SbKO^3$.

1040. *Antimoniate neutre monopotassique* dérivé de l'acide antimonique monobasique; devrait être appelé méta-antimoniate de potasse. — Sel blanc, alcalin, retenant 5 équivalents d'eau, $SbO^5,KO + 5\,HO$, dont 2 sont éliminés à 160°, en donnant un autre sel hydraté, $SbO^3,KO + 3\,HO$, insoluble dans l'eau. — Transformable au rouge en sel anhydre, insoluble. — *Soluble* dans l'eau, mais lentement.

1041. Préparation par l'antimoine et l'azotate de potasse. — On pulvérise 30 grammes d'autimoine, que l'on mêle exactement avec 120 grammes d'azotate de potasse. On projette le mélange par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge. Une déflagration se produit à chaque projection nouvelle. Quand toute la masse a été introduite dans le creuset, on couvre celui-ci et on le maintient au rouge pendant une demi-heure. Il s'est formé de l'antimoniate de potasse, de l'acide antimonique et des produits de réduction de l'azotate de potasse. Saisissant ensuite le creuset avec des pinces, on en retire la matière pâteuse à l'aide d'une tige de fer. Après avoir laissé refroidir cette matière, qui est l'*antimoine diaphorétique non lavé* des anciennes pharmacopées, on la pulvérise finement et on la lave à l'*eau froide* jusqu'à ce que les eaux de lavage, d'abord chargées d'azotate et d'azotite de potasse, soient volatilisables sans laisser de résidu sensible. La substance insoluble qui reste après ce lavage, constitue l'*antimoine diaphorétique lavé;* c'est un mélange d'antimoniate de potasse anhydre et d'acide antimonique en excès.

Ce composé, maintenu pendant quelque temps en contact avec l'eau bouillante, se dissout lentement et partiellement : l'antimoniate de potasse anhydre, insoluble dans l'eau, se change en antimoniate de potasse hydraté qui se dissout, tandis qu'un sel à 2 équivalents d'acide, $SbO^5,KO + SbO^5$, reste insoluble, ou tout au moins ne se dissout à chaud qu'en petite quantité et se dépose en entier par le refroidissement. On filtre la liqueur froide, on la concentre d'abord à feu nu, puis on l'évapore à siccité au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est l'antimoniate de potasse.

D. — **Méta-antimoniate de potasse acide.**

uiv. : SbO^7KH ou $SbO^5,KO,HO = 216$. *F. atom.* : $Sb^2O^7K^2H^2 = 432$.

Synonymes : Biméta-antimoniate de potasse, antimoniate de potasse grenu ; rait être appelé *pyro-antimoniate de potasse acide.* — *Sel* acide monopotas- e de l'*acide antimonique bibasique.* — Blanc, cristallisable avec 6 équiva- s d'eau : $SbO^5,KO,HO + 6HO$. — Peu soluble dans l'eau froide ; plus soluble 50°.

43. Préparation par l'antimoine, l'azotate de potasse et rbonate de potasse. — Dans un creuset rouge de feu, on tte par petites portions, un mélange intime de 10 grammes moine pulvérisé avec 40 grammes d'azotate de potasse. La re déflagre, et, après avoir été maintenue au rouge pendant emi-heure, donne de l'antimoniate de potasse (§ 1041). Au n d'une spatule de fer, on extrait le produit du creuset encore et tenu à l'aide d'une pince de fer, puis on laisse refroidir. lvérise la matière, on la mélange avec son propre poids de nate de potasse et on introduit le tout dans le même creuset, 'on porte de nouveau au rouge. Par refroidissement du ait fondu et retiré du creuset, on obtient une substance he, soluble dans l'eau, contenant, avec d'autres sels, de moniate dipotassique neutre ou méta-antimoniate neutre otasse, engendré par l'action du carbonate alcalin sur imoniate. Cet antimoniate dipotassique n'est stable qu'en ence d'un excès d'alcali : dissous dans une grande quantité u, il se détruit en donnant de l'alcali libre et de l'antimo- acide monopotassique ou méta-antimoniate de potasse e. La présence de ce dernier sel dans la liqueur filtrée, est ctérisée par la réaction que celle-ci exerce sur les sels de e : ces derniers fournissent avec elle un précipité du sel de e correspondant, $SbO^5,NaO,HO + 6\,HO$, lequel est cristallin, uble dans l'eau et sert en analyse à reconnaître les sels de e.

solution du sel monopotassique de l'acide antimonique sique s'altère spontanément : le sel se tranforme en dérivé opotassique de l'acide antimonique monobasique, ou anti- iate de potasse (§ 1040), composé qui ne précipite pas les sels oude. Le réactif précédent doit donc être conservé à l'état le et mis en solution au moment du besoin.

E. — Kermès minéral.

1044. *Mélange* riche en sulfure d'antimoine, contenant en même temps de l'eau que des petites quantités d'antimonite alcalin et de sulfure alcalin.

PRÉPARATION

1045. Par voie sèche. — On mélange 30 grammes de sulfure d'antimoine pulvérisé et 80 grammes de carbonate de potasse. On porte le tout au rouge dans un creuset et on maintient la masse en fusion pendant un quart d'heure, en agitant 2 ou 3 fois avec une tige de fer. On coule la masse fondue sur une plaque métallique, puis, après refroidissement, on la pulvérise, on la délaye dans 1500 centimètres cubes d'eau, et on fait bouillir le tout pendant une heure dans une marmite de fonte, en remplaçant l'eau évaporée. On verse ensuite sur un filtre la liqueur aussi chaude que possible, et on recueille dans une terrine le liquide filtré. Celui-ci, en se refroidissant, abandonne des flocons brun rougeâtre de kermès. Après refroidissement complet, et mieux après vingt-quatre heures, on recueille ces derniers sur un filtre, on les lave à l'eau distillée et on les sèche à l'air, en étalant le filtre bien égoutté entre deux feuilles de papier à filtrer.

Pendant la fusion, le sulfure d'antimoine SbS^3 réagit sur le carbonate alcalin pour former du sulfure alcalin et de l'oxyde d'antimoine SbO^3, celui-ci donnant de l'antimonite de potasse; en même temps il se produit un oxysulfure d'antimoine. Quand on traite la masse fondue par l'eau bouillante, le sulfure de sodium entre en solution et dissout lui-même du sulfure d'antimoine, en quantité plus grande à chaud qu'à froid. Il en résulte que ce sulfure se dépose pendant que la liqueur se refroidit; il entraîne avec lui de l'antimonite de soude, qui est aussi plus soluble à chaud qu'à froid, ainsi que les autres matières citées plus haut.

1046. Par voie humide. — Avec 2100 centimètres cubes d'eau et 210 grammes de carbonate de soude cristallisé, on prépare une solution que l'on porte à l'ébullition dans une marmite de fer, et à laquelle on ajoute 10 grammes de sulfure d'antimoine très finement pulvérisé. On maintient l'ébullition pendant
viron, puis on filtre le liquide bouillant, en recu

e le produit filtré. On laisse refroidir ce dernier le plus lente-
possible; à cet effet, il est bon d'échauffer préalablement
rine en y laissant séjourner de l'eau très chaude, pendant
ues instants. Après vingt-quatre heures, on verse le tout sur
tre qui retient le kermès déposé pendant le refroidissement;
e ce corps à l'eau distillée froide, jusqu'à ce que les eaux de
ne noircissent plus par l'acétate de plomb. On égoutte le
qui contient le kermès, on l'essore en le laissant séjourner,
me en le comprimant légèrement, entre des doubles de pa-
uvard. On le sèche enfin, soit à l'étuve tiède, soit à l'air libre,
andonnant pendant quelques jours le filtre enfermé entre
feuilles de papier à filtrer.

rsqu'on opère en petit, pour obtenir un kermès plus beau
onge le vase contenant la liqueur qui le déposera, dans un
vase plus grand et garni d'eau bouillante. Le refroidisse-
se trouve ainsi retardé.

s réactions effectuées dans cette préparation faite en pré-
de l'eau, sont fort analogues à celles qui se réalisent dans
éparation par la voie sèche (§ 1045).

s eaux mères de la préparation du kermès sont utilisées pour
uire le *soufre doré d'antimoine* (§ 1048).

F. — Soufre doré d'antimoine.

Mélange en proportions variables de protosulfure d'antimoine SbS^3, et de per-
re SbS^5.

48. Préparation par les eaux mères du kermès. — Les
urs dans lesquelles le kermès s'est déposé par refroidisse-
, sont recueillies pour servir à cette préparation. Dans ces
urs limpides on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique,
gitant. Les sulfures alcalins et le carbonate alcalin en excès
décomposés avec effervescence. On ajoute l'acide jusqu'à
tion de dégagement gazeux et réaction franchement acide de
lution. Le sulfure alcalin étant détruit, les sulfures d'an-
ine qu'il tenait en dissolution se précipitent sous la forme
composé orangé. On lave le précipité à l'eau distillée, on le
eille sur un filtre, et on le sèche comme il a été dit pour le
ès (§ 1046).

G. — Sulfo-antimoniate de soude.

Équiv. : SbS^8Na^3 ou $SbS^5,3NaS = 317 = SbS^4Na^3$.

1049. *Synonyme :* Sel de Schlippe. — *Tétraèdres réguliers*, incolores, volumineux, contenant 18 *équivalents d'eau* de cristallisation : $SbS^4Na^3 + 18HO$. — *Altérable à l'air* en jaunissant. — *Solubilité :* 1 partie dans 2,9 parties d'eau à 15°. — Réaction alcaline.

1050. Préparation par voie sèche. — On mélange exactement, à l'état pulvérulent, 32 grammes de sulfate de soude bien desséché, avec 26 grammes de sulfure d'antimoine et 10 grammes de charbon. On introduit le tout dans un creuset et on porte au rouge. Le charbon change le sulfate de soude en sulfure de sodium (§ 823), qui réagit sur le sulfure d'antimoine. Lorsque les gaz provenant de la réduction du sulfate cessent de se dégager, on laisse refroidir, on pulvérise grossièrement le produit, et on le traite à l'ébullition, avec 5 grammes de fleur de soufre, par 500 centimètres cubes d'eau. Dans ces conditions, le sulfure d'antimoine dissous dans le sulfure alcalin, se sature de soufre, et le sulfure antimonieux SbS^3, passe à l'état de sulfure antimonique SbS^5. Après une demi-heure de contact à 100°, on filtre la liqueur bouillante, et on la concentre rapidement pour éviter l'action de l'air. Par refroidissement, elle abandonne des cristaux de sulfo-antimoniate de soude. On égoutte ce sel et, pour le purifier, on l'essore rapidement à la trompe ; on le lave ensuite par aspiration, d'abord avec une très petite quantité de lessive de soude diluée, puis avec fort peu d'eau. On le sèche rapidement à l'étuve tiède.

Traité par les acides minéraux, le sel de Schlippe dégage de l'hydrogène sulfuré et donne un précipité orangé de pentasulfure d'antimoine (voy. *Soufre doré d'antimoine*, § 1048).

H. — Verre d'antimoine.

1051. Préparation par le sulfure d'antimoine. — Ce corps est un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine ; sa composition varie avec les circonstances de sa préparation. Pour l'obtenir, on grille à l'air, dans un têt à rôtir, 50 grammes de sulfure d'antimoine pulvérisé. Ce composé absorbe peu à peu l'oxygène et se transforme en oxyde avec dégagement d'anhydride sulfu-

. La température du rouge très sombre suffit pour provoquer dation. On ne doit pas chauffer jusqu'au rouge vif, ce qui rminerait la fusion de la matière et entraverait l'oxydation. roduit devient gris et reste pulvérulent. On l'introduit dans un set et on le porte au rouge vif: il entre alors en fusion, et forme iquide relativement fluide, que l'on coule sur une feuille de . On obtient ainsi une substance de composition et d'aspect ables. Transparente, vitreuse et rougeâtre, quand le grillage a oussé suffisamment loin, que l'oxyde d'antimoine prédomine, e la masse ne contient plus que 11 à 12 pour 100 de sulfure, constitue, à proprement parler, le *verre d'antimoine*. Jaune eâtre et opaque, quand elle renferme encore 20 pour 100 de re, elle est connue sous le nom de *crocus*. Brune, très foncée, ue, à aspect métallique, lorsqu'elle contient 33 ou 35 pour 100 ulfure, elle est appelée *foie d'antimoine*.

our obtenir le verre d'antimoine, il est donc nécessaire de ser l'oxydation aussi loin que possible.

I. — Protochlorure d'antimoine.

Équiv. : $SbCl^3 = 226,5 = 4$ *vol.*

Synonymes : Trichlorure d'antimoine, chlorure antimonieux, beurre d'antimoine. *ristaux* incolores, durs, à éclat gras, déliquescents, parfois volumineux, dérivés *prisme rhomboïdal droit. — Densité :* 2,7. — *Point de fusion :* 73°,2. — *t d'ébullition :* 225°. — *Densité de vapeur* à 0° et sous la pression 0m,760 : 8,1 par ort à l'air ; 116,6 par rapport à l'hydrogène. — *Soluble* dans fort peu d'eau, s décomposé par une plus grande quantité.

53. Préparation par le sulfure d'antimoine et l'acide rhydrique. — Cette préparation du protochlorure d'antie est corrélative de celle de l'hydrogène sulfuré (§ 636). On it le sel des liqueurs qui restent dans le ballon quand le gaz sé de se dégager.

décante ces liqueurs refroidies et abandonnées au repos ant quelque temps. On sépare d'abord le liquide clair, puis ltre les parties troubles sur un épais tampon d'amiante, garnt le fond d'un entonnoir. On place les liquides limpides dans capsule de porcelaine, et on les évapore, en opérant sous la e d'une cheminée à tirage énergique; ils sont chargés, en , d'une forte proportion d'acide chlorhydrique libre, qui

s'échappe avec la vapeur d'eau. Cette circonstance fait qu'il est avantageux de remplacer l'évaporation à l'air libre par une distillation opérée dans une cornue de verre : les vapeurs acides se condensent avec l'eau dans un ballon tubulé, entouré d'eau froide, et servant de récipient (fig. 140, § 224), ou mieux encore dans un réfrigérant de Liebig (fig. 141, § 225). Quand la plus grande partie de la liqueur a été chassée, on laisse, si besoin est, le contenu de la cornue s'éclaircir, on décante la partie claire, et on l'introduit dans une cornue de verre, de petites dimensions, dont le col s'engage sans bouchon jusqu'au centre d'un ballon plongé dans l'eau et servant de récipient (fig. 139, § 223). On distille. Il passe d'abord de l'acide chlorhydrique hydraté, puis, lorsque celui-ci a été tout entier chassé de la cornue, il distille un liquide huileux; celui-ci se solidifie immédiatement lorsqu'on le reçoit sur un corps froid, ou même cristallise dans le col de la cornue quand la distillation n'est pas menée trop rapidement; c'est le protochlorure d'antimoine. On enlève alors le ballon et on le remplace par un autre semblable, *parfaitement sec*, qu'on dispose de la même manière, mais sans l'entourer d'eau. Il ne reste plus qu'à pousser la distillation jusqu'à épuisement de matière volatile. Le protochlorure d'antimoine, fondant à 73°,2, peut, en cristallisant dans le col de la cornue, obstruer celui-ci; on prévient cet inconvénient en poussant plus rapidement la distillation ou, si cela n'est pas possible, en promenant de temps en temps sous le col de la cornue et sous celui du ballon, soit une flamme de gaz, soit un charbon rouge tenu avec une pince de fer.

Le point d'ébullition du chlorure d'antimoine étant 225° et la cornue ainsi que le ballon se trouvant portés à cette température élevée, il faut éviter tout refroidissement brusque, susceptible de provoquer la rupture du verre. Une réfrigération du ballon pratiquée par un agent autre que l'air, est d'ailleurs toujours inutile.

La seule difficulté de cette préparation tient aux matières étrangères que contenait le sulfure d'antimoine naturel. Les silicates et le sulfure de plomb notamment, fournissent de la silice et du chlorure de plomb, qui sont solubles dans l'acide chlorhydrique; ces composés se séparent pendant l'évaporation du dissolvant, se déposent sur le fond de la cornue, et occasionnent des soubresauts pendant l'ébullition. On évite cet inconvénient

des décantations répétées et surtout en chauffant latéralement ornue.

e produit incolore est liquéfié à une douce chaleur dans le on où on l'a recueilli, puis transvasé dans un flacon bouché erre, bien sec et préalablement chauffé pour éviter sa rup- au contact du liquide chaud.

e protochlorure d'antimoine donne, avec fort peu d'eau, une tion limpide. Celle-ci, additionnée d'un grand excès du même ide, se décompose en laissant précipiter un oxychlorure timoine $SbClO^2$. Pour obtenir une solution limpide et diluée rotochlorure, il est nécessaire d'additionner d'acide chlorhy- ue l'eau employée comme dissolvant.

54. Par l'antimoine et le chlore. — L'appareil à employer est iden- à celui qui sert à la préparation du bichlorure d'étain anhydre (fig. 291, 9). L'appareil étant exactement desséché, on introduit dans la cornue rammes d'antimoine concassé, et on dispose celle-ci sur un fourneau à recouvert d'une toile métallique. On fait arriver le courant de chlore sec métal chauffé. Le chlore et l'antimoine se combinent avec un dégage- de chaleur considérable, pour donner du protochlorure d'antimoine qui bientôt une couche liquide à la surface du métal chaud. Quand cela est u possible, on fait plonger dans ce liquide l'extrémité du tube qui amène lore; ce dernier se dissout abondamment dans le protochlorure pour r du perchlorure, lequel, attaquant le métal en excès, se change en pro- orure. Il est dès lors possible de faire arriver le chlore très rapide- , de supprimer le feu, et d'achever l'opération en peu de temps. Pour ir pas de perchlorure d'antimoine dans le produit, il est nécessaire ter l'arrivée du gaz avant la disparition complète du métal, et de coho- es petites portions de perchlorure qui ont pu passer dans le ballon.

liquide contenu dans la cornue cristallise par le refroidissement. Il est inaire coloré en jaune par du perchlorure de fer et d'autres chlorures liques; il doit être purifié par distillation. A cet effet, on le liquéfie ne douce chaleur, on décante le liquide dans une cornue, et on com- e la distillation ainsi qu'il a été dit au paragraphe précédent. Dès que oduit condensé est incolore, on remplace le ballon-récipient par un bal- emblable, et on achève la distillation, qui fournit dès lors un produit pt de fer.

J. — Perchlorure d'antimoine.

Équiv. : $SbCl^5 = 297{,}5$.

Synonymes : Pentachlorure d'antimoine, chlorure antimonique.—*Liquide jaune*, deur suffocante, *fumant* énergiquement à l'air humide. — *Solidifiable* dans un ange réfrigérant, en cristaux fusibles à 6°.— *Décomposable* à la distillation, en

donnant du chlore et du protochlorure. — Absorbe l'humidité de l'air, en formant un hydrate cristallisé $SbCl^5 + 8\,HO$; décomposable même à froid par une grande quantité d'eau.

1056. Préparation par l'antimoine et le chlore. — La transformation de l'antimoine en perchlorure d'antimoine, sous l'action directe du chlore gazeux, peut être faite dans l'appareil indiqué plus haut pour la préparation du bichlorure d'étain (fig. 291, § 1029) ou pour celle du protochlorure d'antimoine (§ 1054). La production de ce dernier composé précède d'ailleurs celle du perchlorure, qui résulte en réalité, dans ces conditions, de la fixation du chlore sur le protochlorure.

On commence donc l'opération comme il a été dit pour la préparation du protochlorure d'antimoine, et on pousse l'action du chlore sur le métal jusqu'à dissolution complète de celui-ci, puis on continue à faire arriver du gaz dans le protochlorure liquéfié. Lorsque le chlore cesse d'"être absorbé énergiquement, on arrête son arrivée et on purifie le produit par distillation.

Le perchlorure d'antimoine se décompose pendant cette opération; il perd du chlore en se transformant partiellement en protochlorure, de telle sorte que ce dernier forme un résidu moins volatil, alors même que le chlore a été employé en excès. Les deux corps se recombinent, il est vrai, dans le récipient, mais du chlore se trouve entraîné au commencement. Il est donc bon de continuer le courant de chlore pendant la seconde moitié de la distillation.

On peut encore maintenir, pendant la réaction du chlore sur le protochlorure, la température de la cornue assez élevée pour déterminer la distillation du perchlorure formé.

1057. Dans tous les cas, on obtient ainsi des produits mal définis, contenant trop de chlore ou n'en contenant pas assez. On n'a pas cet inconvénient et on obtient en même temps un corps plus pur en opérant sur du protochlorure distillé et pur. On prend un poids déterminé de ce composé, on l'introduit dans un ballon au fond duquel on le maintient liquéfié, en élevant sa température au-dessus de 73°,2, et on fait arriver sur lui un courant de chlore au moyen d'un tube qui pénètre au fond du ballon. Le col de ce dernier porte, au moyen d'un bouchon, le tube précédent et un second tube effilé, livrant passage aux gaz s'échappant de l'appa

ballon, garni du protochlorure et des deux tubes, a été préalable. On arrête l'action du gaz quand le poids de il a augmenté, par la fixation du chlore, d'une quantité nte au poids de protochlorure employé, c'est-à-dire a té de 31,3 pour 100 de ce poids. Il est nécessaire, si le gazeux est rapide, de refroidir le ballon vers la fin de on, pour empêcher la déperdition du perchlorure d'an-

rchlorure d'antimoine doit être conservé dans des vases s et exactement fermés.

Pour obtenir le *perchlorure d'antimoine hydraté et cristallisé*, on le perchlorure anhydre avec une petite proportion d'eau, de façon à une liqueur limpide. Une quantité d'eau un peu considérable décom- e perchlorure en formant de l'acide antimonique. On expose la solu- ide et très concentrée, sous une cloche recouvrant en même temps plat contenant de l'acide sulfurique monohydraté. L'évaporation de r provoque le dépôt des cristaux à 8 équivalents d'eau.

K. — Oxychlorure d'antimoine.

Équiv. : $SbO^2Cl = 171,5 = SbOCl$.

onymes : Chlorure antimonieux, poudre d'Algaroth, mercure de vie, chlorure oine basique. — *Composé blanc*, pulvérulent, présentant une composition ropriétés variables avec les conditions de sa préparation.

. Préparation par le protochlorure d'antimoine et — Quand à 1 molécule de protochlorure d'antimoine on de 1,5 à 2 molécules d'eau (de 11 à 15 pour 100), le sel ut sans s'altérer, en donnant une solution limpide. Si l'on e la dissolution ainsi obtenue avec une nouvelle quantité l se produit une décomposition : de l'oxychlorure d'anti- se précipite et la liqueur se charge d'acide chlorhydrique :

$$SbCl^3 + 2\,HO = SbO^2Cl + 2\,HCl.$$

est la réaction qui s'accomplit à peu près exclusivement on ajoute, à 1 molécule de protochlorure, de 2 à 4,5 mo- d'eau (de 15 à 35 pour 100). L'oxychlorure, que l'on cueillir par filtration, est alors souillé d'une notable pro- de protochlorure non altéré; laissé en contact avec les s dans lesquelles il s'est formé, il devient peu à peu cris-

tallin. En l'essorant rapidement à la trompe, puis en l'ép
l'éther qui enlève le chlorure non décomposé, on l'obtient

Avec une proportion d'eau encore plus forte, en emplo
poids de ce liquide de 5 à 10 fois plus considérable que c
protochlorure, on obtient de même un précipité amorphe
nant cristallin au contact de la liqueur, mais dont la com
est très différente (M. Péligot) : c'est une combinaison à
lents égaux d'oxychlorure et d'oxyde d'antimoine, SbO^2Cl
ou Sb^2O^5Cl. A mesure que la proportion d'eau augmen
sépare des quantités croissantes de chlore et le produit
de plus en plus riche en oxyde d'antimoine. L'eau bo
surtout lorsqu'on la renouvelle plusieurs fois, donne tr
dement le composé Sb^2O^5Cl.

1061. Pour obtenir l'oxychlorure d'antimoine SbO^2Cl cristallisé,
10 parties de protochlorure d'antimoine par 17 parties d'eau froide, on
laisse en contact pendant quelques jours, en remuant de temps en te
forme ainsi des petits cristaux rhomboédriques, que l'on sépare au
filtre, qu'on essore et qu'on lave à l'éther pour enlever le trichlor
timoine non décomposé, dont ils sont souillés.

15.

BISMUTH

Équiv. : Bi = 210 = *P. atom.*

1062. *Élément* solide, blanc, à aspect *métallique*, cassant, déjà cité au quin
cle par Basile Valentin. — *Cristallisant* en rhomboèdres voisins du cube. —
9,935. — *Point de fusion :* 268°. — *Volatil* au rouge vif. — *Chaleur s*
0,3084. — *Diamagnétique.*

1063. Purification et cristallisation. — Le bismuth est l'un de
qui cristallisent le plus facilement. Ses rhomboèdres à aspect cu
groupent en trémies que l'on peut obtenir brillantes, nettes et volum
La cristallisation s'opère par fusion.

Une condition indispensable pour avoir de très beaux cristaux est
du métal, surtout au point de vue de l'arsenic. Aussi doit-on p
bismuth du commerce avant de le faire cristalliser. A cet effet, on
duit dans un creuset avec 6 pour 100 de son poids d'azotate de p
on porte le creuset au rouge. On maintient cette tem
heure environ, en ayant soin d'agiter fréquemment au m
cylindrique en terre réfractaire, afin d'augmenter le co

réactif. Après refroidissement, on brise le creuset, puis on sépare méca-ment le métal de la scorie qui retient l'arsenic et l'antimoine oxydés.
ur opérer la cristallisation, on chauffe le bismuth dans un têt, ou mieux un camion de terre qui a un peu plus de profondeur, en installant le sur un fourneau bien stable. Le métal étant fondu, on enlève le feu et ouche toutes les ouvertures du fourneau ; il est même bon de recouvrir dôme (§ 73) le fourneau et le vase contenant le métal. Dans ces conditions, roidissement s'opère avec lenteur et sans agitation, circonstances indis-ables à la production de cristaux nets et volumineux. On surveille cepen-la surface du bain métallique, et, lorsque des cristaux commencent à mer une croûte solide, on perce cette dernière de deux ouvertures tralement opposées, au moyen d'une tige de fer rougie au feu. ant ensuite le vase doucement et régulièrement, on décante le métal liquide, et on égoutte les cristaux mis à nu. Ces derniers, subissant encore s le contact de l'air, se recouvrent d'une couche très mince d'oxyde ; ci leur donne les colorations vives et irisées des lames minces.
peut encore verser le métal purifié et fondu, mais non surchauffé, dans boîte de bois, peu épaisse, que l'on recouvre et dans laquelle il se dit lentement. Quand la cristallisation est assez avancée, on opère aration du liquide comme il vient d'être dit.
ur avoir des cristaux volumineux, il est nécessaire de mettre en œuvre ids considérable de métal.

A. — Oxyde de bismuth.

Équiv. : $BiO^3 = 234$. *F. atom.* : $Bi^2O^3 = 468$.

Synonymes : Oxyde bismutheux, protoxyde de bismuth.

ANHYDRE. — *Aiguilles* microscopiques, jaunes, dérivées d'un prisme rhomboïdal . — *Densité :* 8,2. — *Fusible* au rouge en un liquide brun ; cristallisant par froidissement. — *Insoluble* dans l'eau.

HYDRATÉ : BiO^3,HO. — Poudre blanche, amorphe, insoluble dans l'eau. — Se ydrate dans les liqueurs alcalines bouillantes.

65. PRÉPARATION PAR L'AZOTATE DE BISMUTH. — On ajoute mmoniaque à une solution d'azotate de bismuth, jusqu'à ce le mélange bien agité possède et conserve après quelque s de contact une réaction alcaline. On laisse déposer le pité, on le sépare de la liqueur par décantation et on le le pendant un quart d'heure avec de l'ammoniaque étendue n volume d'eau. De l'hydrate d'oxyde de bismuth a été sé-tout d'abord par l'alcali, mais il a retenu le plus souvent des tes basiques; la digestion avec l'ammoniaque a pour but de mposer ces derniers et de les transformer en oxyde.

On ajoute de l'eau au mélange, on laisse déposer, on décante la liqueur claire et on lave le précipité avec de l'eau distillée, par décantation et filtration, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines. On recueille sur le filtre la matière insoluble, on l'égoutte, on l'essore et on la sèche à l'air.

B. — Azotate de bismuth.

Équiv. : $BiAz^3O^{18} = BiO^3,3\,AzO^5 = 396$. *F. atom.* : $Bi^2Az^6O^{18} = 792$.

1066. *Prismes* volumineux, incolores, transparents, du *système irrégulier*, contenant 10 équivalents d'eau de cristallisation, $BiO^3,3AzO^5 + 10\,HO$. — Perd de l'eau et de l'acide azotique dès 100°. — Transformé à 150° en sous-azotate BiO^3,AzO^5. — *Décomposé par l'eau* pure. — *Soluble* sans décomposition dans l'eau additionnée d'au moins 83 millièmes d'acide azotique.

1067. Préparation par le bismuth et l'acide azotique. — Dans un matras à fond plat de 125 centimètres cubes, on mélange 46 grammes d'acide azotique concentré (D = 1,383 ou 40° Baumé) et 44 centimètres cubes d'eau, puis on projette peu à peu dans la liqueur 20 grammes de bismuth purifié, finement concassé. Une réaction énergique se manifeste, des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance et le métal se change en azotate :

$$Bi + 6\,AzO^5,HO = BiO^3,3\,AzO^5 + 3\,AzO^4 + 6\,HO.$$

On opère sous une cheminée à tirage énergique, qui entraîne les vapeurs nitreuses. On ajoute le métal par portions pour éviter une action trop vive. Vers la fin, on chauffe le matras afin de compléter la dissolution. S'il reste un résidu insoluble, on laisse déposer, puis on décante. On évapore la liqueur limpide dans une capsule de porcelaine, jusqu'en consistance de sirop; abandonnée ensuite au refroidissement lent, elle fournit des cristaux d'azotate de bismuth. Ces cristaux sont nets et volumineux lorsque la concentration de la liqueur bouillante a été poussée jusqu'à la densité 1,8 ou 1,9 (65° à 70° Baumé). Après vingt-quatre heures, on décante et on égoutte le sel. Pour entraîner avec l'eau mère la plus grande partie des impuretés, on lave les cristaux avec le moins possible d'eau additionnée du quart de son poids d'acide azotique. On égoutte de nouveau et on dessèche finalement le sel à l'air libre, sans le chauffer.

C. — Sous-azotate de bismuth.

Équiv. : $BiAzO^8$ ou $BiO^3,AzO^5 = 288 = BiAzO^4$.

Synonymes : Sous-nitrate de bismuth, azotate basique de bismuth, magistère de muth, blanc de fard. — Corps *blanc*, de composition variable avec les circonces de sa préparation, mais dans lequel domine le composé défini correspondant a formule ci-dessus. — Ce dernier cristallise en *prismes rhomboïdaux obliques*, tenant 1 équivalent d'eau de cristallisation, $BiO^3,AzO^5 + HO$, qu'il perd à 105° ; st décomposé par des lavages prolongés.

069. Préparation par l'azotate de bismuth. — On triture s un mortier 1 partie d'azotate de bismuth cristallisé avec rties d'eau, et on verse lentement la bouillie homogène obtedans 20 parties d'eau distillée, préalablement portée à l'ébuln dans une capsule de porcelaine. Pendant cette opération, soin d'agiter continuellement et énergiquement. Il se forme précipité très abondant et très blanc de sous-azotate de bish. On laisse déposer, on décante la liqueur sur un filtre ou ux sur un carré de toile, et on lave le précipité à l'eau, par ntation et filtration. Finalement, on récolte le produit sur le e ou sur le carré, on le laisse égoutter et on le sèche à une ce chaleur.

e sous-azotate de bismuth ainsi préparé est le sous-sel employé harmacie ; il s'agglomère un peu par la dessiccation ; pulvé- il est d'un beau blanc nacré. Il doit être tenu à l'abri des urs sulfhydriques qui le colorent en noir.

70. Les faits suivants font connaître sa nature.

Le sous-azotate de bismuth cristallisé, $BiO^3,AzO^5 + HO$, s'obtient en vant l'azotate neutre dans le moins possible d'eau distillée, additionnée centièmes de son poids d'acide azotique, et en versant la liqueur dans une ité d'eau distillée froide, égale à 16 fois le poids du sel. On agite et on le précipité en contact avec la liqueur. Les cristaux qui se forment peu sont d'autant plus gros, que le contact est prolongé pendant plus emps.

De l'eau froide tenant en dissolution 83 grammes d'acide azotique par dissout sans altération l'azotate neutre de bismuth. Une addition d'eau élange détermine la décomposition du sel et la précipitation du sous- a quantité de ce dernier qui se sépare est donnée par la relation sui- : le poids de l'acide azotique qu'il met en liberté dans la liqueur ra- celle-ci à contenir 83 grammes d'acide libre par litre, en dehors de e qui y subsiste à l'état de sel neutre. Inversement, une addition d'acide

l'acide azotique au sous-azotate cristallisé, jusqu'à ce
$4^{gr},5$ d'acide libre par litre. A froid, la quantité d'acide mis
atteint une limite beaucoup plus faible ; il en résulte que
sous-sel cristallisé est alors lente et difficilement complèt

Les faits précédents expliquent pourquoi le sous-sel pré
excès d'eau et par des lavages répétés, contient plus d'ox
le sel basique de formule $BiO^3,AzO^5 + HO$; ce dernier corp
à un sel plus basique encore $(BiO^3)^2,AzO^5$, et la propor
d'autant plus forte que les lavages ont été prolongés pend
et opérés à une température plus élevée.

1071. On peut, pour préparer le sous-azotate de bismu
passer par l'azotate neutre cristallisé et agir directemen
du métal pur dans l'acide azotique. Dans ce cas, il est né
par évaporation le plus possible de l'acide azotique
celui-ci maintenant en dissolution une quantité correspond

Les eaux mères de la préparation du sous-azotate de bi
eaux de lavage, contiennent de l'azotate de bismuth neutre,
par un excès d'acide. Neutralisées par l'ammoniaque, e
précipité qui serait un mélange de sous-azotate et d'ox
évaporer de manière à chasser l'excès d'acide azotique q
pour obtenir un résidu d'azotate neutre, précipitable par l
dit en commençant.

Lorsque le bismuth employé est arsenical, l'arsenic
formé en acide arsénique par l'acide azotique (§ 736), lo
du métal ; plus tard, la totalité de cet élément est élim
dès le commencement de la précipitation du sous-azota
séniate de bismuth, sel très insoluble, se séparant a
portions du précipité. En éliminant celles-ci par filtration
ensuite les additions d'eau, on obtient du sous-azotate non

Si l'azotate de bismuth renferme des traces de plomb,

16.

PLOMB

Équiv. : Pb = 103,5. *P. atom.* : Pb = 207.

Synonyme : Saturne. — *Métal* gris bleuâtre, connu depuis les temps historiques, brillant, se ternissant à l'air, mou, tachant le papier, *cristallisant* en octaèdres réguliers. — *Densité* : 11,363 (grenaillé); 11,254 (cristallisé). — *Point de fusion* : 335°. — Sensiblement *volatil* au rouge blanc. — *Chaleur spécifique* : 0,0314. — *Coefficient de dilatation* : 0,00002924.

PRÉPARATION

1073. Par l'oxyde de plomb et le charbon. — On mélange intimement 30 grammes de litharge avec 4 ou 5 grammes de charbon finement pulvérisé, et on introduit le tout dans un petit creuset couvert, que l'on chauffe au rouge dans un fourneau à moufle. Il se forme du plomb métallique ainsi que de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique, suivant la proportion de charbon qui réagit :

$$PbO + C = Pb + CO,$$
$$2\,PbO + C = 2\,Pb + CO^2.$$

On sait, en effet, que l'oxyde de carbone réduit l'oxyde de plomb en donnant du plomb et du gaz carbonique. Le métal se rassemble au fond du creuset. On le coule dans une lingotière, et, bien, après refroidissement dans le creuset, on sépare le culot de plomb du charbon en excès qui le recouvre.

Le métal se rassemble plus facilement quand on ajoute à la matière un fondant, du carbonate de soude mélangé de carbonate de potasse, par exemple.

1074. Par la galène et le fer. — La galene, sulfure de plomb naturel, peut céder son soufre à certains métaux et se transformer ainsi en plomb métallique. Cette réaction est le principe de la métallurgie du plomb dans la méthode dite *par précipitation*. On fait un mélange de 30 grammes de galène et 10 grammes de carbonate de soude sec. On enveloppe ce mélange dans du papier et on introduit le paquet ainsi formé dans un petit creuset

la température au rouge vif pendant une demi-h
alors la lame ou les clous et on laisse refroidi
creuset froid, on trouve sa partie inférieure occu
de plomb qu'on sépare facilement de sa gangue;
soude forme, en effet, avec le sulfure de fer une
relativement peu dense.

On remplace avec avantage le carbonate de so
noir (§ 811).

1075. Par la galène, l'oxyde de plomb et plomb. — Ce mode de production du plomb r
près la seconde phase de la métallurgie du plomb
dit *par grillage et réaction*.

La galène grillée à l'air, au rouge sombre, do
d'oxyde de plomb et de sulfate de plomb, ainsi q
reux qui se dégage; de plus la masse retien
plomb non oxydé. Or, si l'oxyde et le sulfate de
action sur le sulfure au rouge sombre, températ
grillage doit être fait, il n'en est plus de même
deux composés oxygénés sont alors réduits pa
donnant du plomb et du gaz sulfureux :

$$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO^2;$$
$$PbS + PbO,SO^3 = 2\,Pb + 2\,SO^2.$$

On fait un mélange pulvérulent et homogène ave

A. — Protoxyde de plomb.

Équiv. : PbO = 111,5. *F. atom.* : PbO = 223.

OXYDE ANHYDRE. — *Synonymes :* Massicot (non fondu), litharge (fondu), cendre plomb. — *Composé* de couleur variant du jaune au rouge, amorphe ou cristallisé octaèdres du *prisme rhomboïdal droit.* — *Densité :* 9,361 (amorphe); 9,50 istallisé). — *Fusible* au rouge en un liquide fluide, donnant par solidification une sse cristalline. — *Oxydable* à l'air, à partir de 300°. — *Volatil* au rouge blanc. *Solubilité :* 1 partie dans 7000 parties d'eau froide ; solution à réaction aline.

E HYDRATÉ : $(PbO)^2.HO$. — Précipité blanc, volumineux, présentant la composition cédente après dessiccation à froid, perdant toute son eau vers 130°. — Absorbe gaz carbonique de l'air.

1077. PRÉPARATION PAR LE CARBONATE DE PLOMB. — On intro- dans un creuset 30 grammes de carbonate de plomb ou de use (§ 1089), et on chauffe au fourneau à réverbère, en ayant de ne pas dépasser le rouge très sombre. Le carbonate de nb se décompose un peu au-dessous de cette température. Si ne chauffe pas au delà du rouge naissant, il se dégage de hydride carbonique,

$$PbO,CO^2 = PbO + CO^2,$$

n obtient de l'oxyde de plomb très divisé, du massicot, qui contient pas d'autre impureté que celles renfermées dans le onate employé. Si, au contraire, on pousse la température u'à la fusion de l'oxyde de plomb, celui-ci attaque avec rgie la matière du creuset, qu'il ne tarde pas à perforer; en e, l'oxyde se charge de silicate de plomb fusible et devient impur. Il est donc nécessaire de retirer le creuset du feu dès n commencement de fusion se manifeste sur ses bords.

a transformation du carbonate en oxyde est rendue manifeste le changement de couleur qui l'accompagne : la matière che devient jaune-rougeâtre. La teinte rouge s'accentue quand produit est chauffé à l'air sans qu'il subisse la fusion, le oxyde de plomb se changeant alors peu à peu en minium 079).

B. — Bioxyde de plomb.

Équiv. : $PbO^2 = 119,5$. *F. atom.* : $Pb\ddot{O}^2 = 239$.

1078. *Synonymes :* Peroxyde de plomb, oxyde puce de plomb, acide plombique, plombnérite. — Composé rouge brun, pulvérulent, parfois cristallin, découvert par Scheele. — *Densité :* 8,90 à 9,19. — Décomposable par la chaleur et cédant aisément une partie de son oxygène. — Insoluble dans l'eau.

I. — PRÉPARATION

1079. Par le minium et l'acide azotique. — Dans un ballon de 250 centimètres cubes, on place 60 grammes de minium, 100 centimètres cubes d'eau chaude et 30 grammes d'acide azotique, puis on porte à l'ébullition. Il est nécessaire d'agiter constamment, les soubresauts causés par une matière dense et pulvérulente comme le minium, pouvant entraîner la rupture du ballon. L'acide azotique attaque le minium ; celui-ci, qui est un mélange de plusieurs combinaisons du protoxyde avec le bioxyde de plomb, (PbO^2,2 PbO), (PbO^2,3 PbO) et (PbO^2,5 PbO), cède à l'acide le protoxyde, qui est basique et forme de l'azotate de plomb, tandis que le bioxyde mis en liberté reste insoluble :

$$PbO^2,2\,PbO + 2\,AzO^5,HO = PbO^2 + 2\,AzO^5,PbO + 2\,HO.$$

La quantité d'acide indiquée étant souvent insuffisante, on en ajoute quelques grammes au besoin, de manière à dissoudre la totalité du protoxyde, jusqu'à ce que l'acide ne se neutralise plus par l'oxyde de plomb et étant en excès, la couleur rouge du minium ait été remplacée par la couleur *puce*, caractéristique du bioxyde. On arrête alors les affusions d'acide et l'ébullition, on laisse reposer quelques instants, on décante sur un filtre la liqueur éclaircie, puis on lave le bioxyde de plomb à l'eau distillée bouillante, par décantation et filtration, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides au tournesol et ne se troublent plus par le carbonate de soude. On verse alors la matière insoluble sur le filtre, on l'égoutte, on l'essore et on la sèche à l'air libre entre deux feuilles de papier à filtrer.

La solution acide et les premières eaux de lava
évaporation l'azotate de plomb dont elles sont ch

'AR L'ACÉTATE BASIQUE DE PLOMB ET LES HYPOCHLORITES. — A une d'acétate basique de plomb (voy. *Acétate basique de plomb*), on excès d'une dissolution filtrée d'hypochlorite de chaux ou d'hypo- e soude; on introduit le tout dans un ballon et on chauffe. Il se tout d'abord du chlorure de plomb blanc, puis ce corps se détruit en donnant du bioxyde de plomb brun et pulvérulent, qu'on lave a été dit plus haut.

II. — PROPRIÉTÉS

.e bioxyde de plomb est un oxydant énergique.
avec diverses matières combustibles des mélanges dangereux à vec 1/6 de son poids de soufre, par exemple, il constitue une sub- losible qui prend feu par friction dans un mortier.
l'acide sulfureux (§ 615).
énergiquement aussi l'hydrogène sulfuré. Si l'on chauffe dans une fer du bioxyde de plomb et si, sur cette substance chaude et l'air, on dirige un jet fin d'hydrogène sulfuré s'échappant d'un , la réaction oxydante qui se produit au contact du gaz et de t assez énergique pour déterminer la combustion du jet gazeux. elant la surface de l'oxyde par agitation avec une baguette, on peut plusieurs fois le gaz avec le même bioxyde.
dans un tube avec de l'acide sulfurique, le bioxyde de plomb dégage ne et forme du sulfate de plomb insoluble et blanc.
avec de l'acide chlorhydrique, il donne du chlore qui se dégage et e de plomb blanc qui se précipite.

C. — Chlorure de plomb.

Équiv. : $PbCl = 138,5$. *F. atom.* : $PbCl^2 = 277$.

nyme : Plomb corné. — *Sel incolore*, anhydre, à éclat soyeux, cristallisant les dérivées d'un *prisme rhomboïdal droit*. — *Densité* : 5,80 (cristallisé); du). — *Fusible* au-dessous du rouge; solidifiable en une masse cornée, de. — *Volatil* au rouge. — *Solubilité* : 1 partie dans 1636 parties d'eau ée d'acide chlorhydrique à 16°,5; 2,566 parties dans 1 partie d'acide rique froid, de densité 1,116. La solution aqueuse précipite par l'acide rique et la solution chlorhydrique précipite par l'eau.

PRÉPARATION PAR LA LITHARGE ET L'ACIDE CHLORHY- — On chauffe dans une capsule de porcelaine 20 gram- litharge pulvérisée avec 50 grammes d'acide chlorhydrique é. La matière solide, d'un jaune plus ou moins rosé, rapidement et se change bientôt complètement en chlo- plomb blanc :

$$PbO + HCl = PbCl + HO.$$

lavé à l'eau comme il vient d'être dit, on
obtenue dans 500 grammes d'eau distillée, m
lition dans une capsule; sous l'influence de la
rure de plomb se dissout pour la plus grande p
liqueur sur un filtre disposé dans un entor
l'avance ; le sel étant plus soluble à chaud qu'
claire dépose, par refroidissement, des lamelle
lores de chlorure de plomb. On obtient un p
quand on retarde le refroidissement de la dissol
exemple, on plonge le vase qui reçoit la liquet
autre rempli d'eau bouillante. On recueille le
filtre et on les laisse égoutter, puis on les sèch
les tenant abrités des poussières de l'atmosphèr

1084. PAR UN SEL DE PLOMB SOLUBLE ET L'ACIDE CHL
verse de l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble d
d'azotate ou d'acétate de plomb ; le chlorure de plomb
le précipité, et on le fait cristalliser comme il a été di
Si la solution plombique est chaude et diluée, elle rest
l'additionne du réactif, mais dépose des cristaux par r

D. — Iodure de plomb.

Équiv. : PbI = 230,5. *F. atom.* : Pl

1085. *Sel* d'un beau *jaune d'or*, cristallisable en lamelles hex
6,11. — *Rougissant* de plus en plus par l'action de la chale

iodure de potassium dans une seconde quantité d'eau égale à la ière. Les deux liqueurs étant limpides et froides, on verse à peu, en agitant, la seconde dans la première, jusqu'à ce elle cesse d'y produire un précipité. Il se forme, par double composition, de l'azotate de potasse soluble et de l'iodure de omb qui se précipite sous la forme d'une poudre d'un jaune vif:

$$AzO^5,PbO + KI = PbI + AzO^5,KO.$$

On lave le précipité à l'eau froide, par décantation et filtration, qu'à ce que les eaux de lavage ne laissent par évaporation un résidu peu sensible; on l'égoutte ensuite sur le filtre et le sèche à une douce chaleur.

L'iodure de plomb est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à oid; il se dépose en lamelles cristallines, très brillantes, par le froidissement de sa dissolution aqueuse saturée à chaud. Pour obtenir cristallisé, on opère comme il a été dit pour la préparation du chlorure de plomb cristallisé (§ 1083), c'est-à-dire qu'on ture avec ce sel de l'eau distillée bouillante, qu'on filtre à chaud qu'on laisse refroidir le plus lentement possible. On recueille s cristaux sur un filtre, puis on les sèche à une douce chaleur, tre deux feuilles de papier buvard.

E. — Azotate de plomb neutre.

Équiv. : $AzPbO^6$ ou $AzO^5,PbO = 165,5$. *F. atom.* : $PbAz^2O^6 = 331$.

1087. *Sel incolore*, inaltérable à l'air, cristallisant en *octaèdres réguliers*, opaques et durs, ne contenant pas d'eau de cristallisation. — *Densité* : 4,23. — Décrépite par la chaleur, puis se décompose. — *Solubilité* : 1 partie dans 2,58 parties d'eau à 0° dans 1,65 parties à 20°; dans 0,72 de partie à 100°. — Forme avec l'oxyde de plomb plusieurs sels basiques.

1088. PRÉPARATION PAR LE PROTOXYDE DE PLOMB ET L'ACIDE AZOTIQUE. — On chauffe dans une capsule de la litharge avec dix fois son poids d'eau et on ajoute peu à peu de l'acide azotique, non seulement pour produire la dissolution complète de l'oxyde, mais encore en quantité suffisante pour donner à la liqueur une réaction acide marquée. On filtre s'il est nécessaire. On évapore la solution jusqu'à ce qu'elle commence à donner à l'ébullition des indices de cristallisation, puis on la laisse refroidir lentement. Le

sel se dépose en cristaux parfois assez volumineux. On l'égoutte et on le sèche à l'air.

On peut retirer l'azotate de plomb des liqueurs provenant de la préparation du bioxyde de plomb par le minium et l'acide azotique (§ 1079). Ces liqueurs contenant de l'azotate de plomb, on les évapore et on les fait cristalliser de la même manière que la solution précédente. Comme elles sont chargées d'un excès notable d'acide azotique libre, elles fournissent des cristaux plus transparents que les solutions neutres ou presque neutres.

On purifie le sel par des cristallisations répétées dans l'eau.

Pour avoir des cristaux bien formés, on doit pousser la concentration des solutions jusqu'à ce que, bouillantes, elles marquent 1,53 au densimètre (50° Baumé).

F. — Carbonate de plomb.

Équiv. : $CPbO^3$ ou $CO^2,PbO = 133,5$.

P. mol. : $C^2Pb^2O^6$ ou $C^2O^4, 2\,PbO = 267 = GPbO^3$.

1089. *Synonyme* : Cérusite. — *Sel* incolore, cristallisable en *prismes rhomboïdaux droits*. — *Densité* : 6,5. — Insoluble dans l'eau, même chargée de gaz carbonique. — Perd son acide carbonique par la chaleur. — La *céruse* est un mélange à proportions variables de carbonate de plomb et d'oxyde de plomb hydraté.

1090. Préparation par l'azotate de plomb et le carbonate de soude. — Quand on mélange des solutions d'azotate de plomb et de carbonate de soude, le précipité blanc qui se forme possède une composition variable avec les conditions de l'opération. Les solutions étant concentrées, froides et mélangées à équivalents égaux, il se précipite un hydrocarbonate de composition $6(CO^2,PbO) + PbO,HO + HO$. A mesure que les solutions sont plus diluées et plus chaudes, la proportion de carbonate diminue ; avec des liqueurs étendues et bouillantes, le produit obtenu correspond à la formule $3(CO^2,PbO) + PbO,HO$. En présence d'un excès de carbonate alcalin, la proportion de carbonate de plomb est encore réduite : $2(CO^2,PbO) + PbO,HO$.

Tous ces précipités peuvent être lavés par décantation, égouttés sur des filtres et séchés à l'air.

1091. Par l'acétate basique de plomb et le gaz carbonique. — Cette méthode est celle qu'emploie l'industrie pour la *fabrication de la céruse par le procédé de Clichy*.

Les principes sur lesquels elle repose sont les suivants : 1° une solution d'acétate basique de plomb donne, avec le gaz car-

ue, un précipité de céruse et de l'acétate neutre de plomb ; étate neutre de plomb, au contact de l'oxyde de plomb, se orme en acétate basique de plomb. Ces deux faits permet- avec une quantité limitée d'acétate neutre de plomb, de ormer en céruse des quantités théoriquement illimitées de de plomb et de gaz carbonique.

ppareil dont on se sert se compose d'un flacon tubulé A 293), producteur de gaz carbonique (§ 753), d'un flacon r L contenant de l'eau pour arrêter l'acide chlorhydrique iné, et d'un troisième flacon F, au fond duquel le gaz lavé

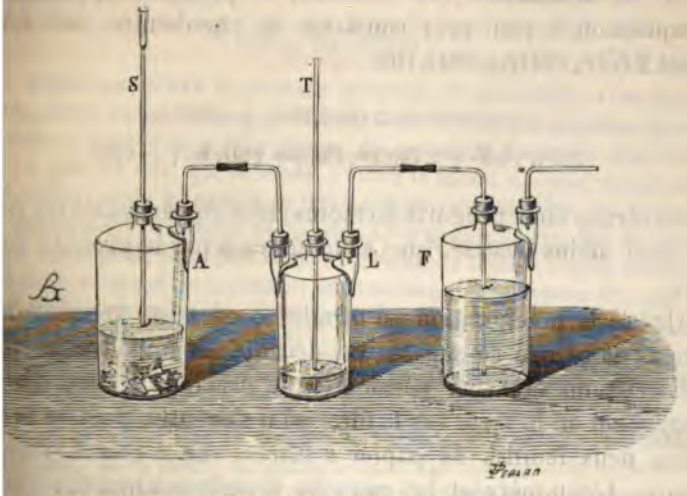


Fig. 293. — Préparation de la céruse.

mené par un tube recourbé; ce dernier flacon renferme la ion d'acétate basique de plomb qu'il s'agit de soumettre tion du gaz carbonique.

ur préparer cette solution (voy. *Acétate basique de plomb*), issout 30 grammes d'acétate neutre de plomb cristallisé dans centimètres cubes d'eau, et on chauffe la liqueur vers , dans une capsule de porcelaine, avec 10 grammes de rge pulvérisée. L'acétate de plomb $C^4H^3PbO^4$ s'unit à cette ière, qui se dissout, pour former des acétates basiques de b, l'acétate triplombique principalement :

$$C^4H^3PbO^4 + 2\,PbO + 2\,HO = C^4H^3PbO^4,\,2(PbO,\,HO).$$

On filtre pour séparer la litharge en excès et on introd liqueur refroidie dans le flacon F.

La même solution peut être obtenue en traitant un ex litharge par de l'eau chargée de 7 à 8 pour 100 d'acide acé

L'appareil étant disposé, on provoque en A le dégag du gaz carbonique. Dès que ce dernier arrive au contact solution de plomb, il détermine la formation d'un abondant pité blanc. On continue à faire arriver le gaz tant que ce pité augmente de quantité. Quand on agit, ainsi qu'on dans l'industrie, sur une solution froide et marquant sensib 1,14 au densimètre (18° Baumé), le précipité présent composition à peu près constante et représentée par mule $2(CO^2, PbO) + PbO, HO$:

$$3\,[C^4H^3PbO^4,\ 2\,(PbO,HO)] + 4\,CO^2 =$$
$$3\,C^4H^3PbO^4 + 2\,[2(CO^2,\ PbO) + PbO,\ HO] + 4\,HO.$$

La céruse ainsi produite est moins riche en carbonate de et aussi moins opaque, que celle fournie par le *procédé dais*.

Quand la précipitation est terminée, on laisse reposer lange ; la céruse se sépare. On décante sur un filtre la éclaircie, on lave par décantation le précipité à l'eau di finalement on le verse sur le filtre où il s'égoutte, puis on l entre deux feuilles de papier à filtrer, soit à l'air libre l'étuve. L'eau mère et les eaux de lavage contiennent l' neutre de plomb. Ce dernier pourrait être conservé po nouvelle opération, ainsi que cela se pratique dans l'indust

12.

CUIVRE

Équiv. : $Cu = 31{,}75$. *P. atom.* : $Cu = 63{,}5$.

A. — Sous-oxyde de cuivre.

Équiv. : $Cu^2O = 71{,}5$. *P. atom.* : $Cu^2O = 143$.

1092. *Synonymes :* Oxyde cuivreux, protoxyde de cuivre, ox de cuprosum.

ANHYDRE. — *Synonyme :* Cuprite. — Composé rouge cochenille, inaltérable à froid, cristallisant dans le système cubique ; préparé pour la première fois par ievix. — *Densité :* 5,7 à 6,2. — *Fusible* au rouge. — *Oxydable* par l'air à id. — *Insoluble* dans l'eau.

HYDRATÉ : $4(Cu^2O) + HO$. — Composé *jaune orangé*, ne perdant toute son eau vers 360°. — *Oxydable* par l'air.

93. PRÉPARATION PAR L'OXYDE DE CUIVRE ET LE CUIVRE. — On mélange ties de limaille de cuivre fine, ou mieux de cuivre métallique précipité, 5 parties d'oxyde de cuivre. On chauffe le mélange au rouge dans un et. Après avoir agité la masse fondue avec une tige de cuivre, on la refroidir. Elle se solidifie sous la forme d'une substance cristalline, tre, donnant une poudre rouge pourpre. L'oxyde de cuivre a été changé us-oxyde par le métal :

$$CuO + Cu = Cu^2O.$$

94. PRÉPARATION PAR LE SULFATE DE CUIVRE ET LE CUIVRE. — On chauffe nble, dans une marmite de cuivre ou dans un têt, 450 grammes de sul- le cuivre cristallisé et 30 grammes de carbonate de soude cristallisé, 'à ce que ces sels, qui subissent d'abord la fusion aqueuse, soient soli- et aient perdu la totalité de leur eau de cristallisation. On mélange le exactement la matière sèche avec 13 grammes de limaille de cuivre puis on place le tout dans un petit creuset, en tassant le plus possible, chauffe au rouge blanc pendant vingt minutes. On pulvérise finement la refroidie et solidifiée, et on la lave à l'eau : le résidu insoluble est us-oxyde de cuivre d'un beau rouge. Les eaux de lavage entraînent lfate de soude. Il s'est formé, en effet, du sulfate de soude et du car- e de cuivre; ce dernier, sous l'influence de la température élevée, a é du gaz carbonique et formé de l'oxyde de cuivre, lequel a été changé métal en sous-oxyde.

augmentant la proportion de carbonate de soude, pour empêcher une ne quantité de sulfate de cuivre d'échapper à la réaction, une partie xyde de cuivre reste non réduite par le métal et le produit est impur. pération ne réussit que si l'on porte le creuset au rouge blanc; à une rature plus basse la réaction est incomplète.

95. PRÉPARATION PAR L'ACÉTATE DE CUIVRE ET LE SUCRE IN- ERTI. — Cette méthode est fondée sur deux réactions : sucre interverti réduit l'oxyde de cuivre à l'état d'oxy- lorsque cet oxyde est sous forme de sels basiques; 2° l'a- de cuivre neutre, en solution aqueuse diluée, perd à lition de l'acide acétique et se change en acétate tribasique ivre.

prépare d'abord une dissolution de sucre interverti (voy. *interverti*). A cet effet, on ajoute 15 grammes de sucre de à 100 centimètres cubes d'eau, préalablement additionnée

Ces deux glucoses, dont le mélange à équi
stitue le *sucre interverti*, jouissent tous deu
réductrice. On laisse refroidir le liquide et on
de carbonate de chaux en poudre : l'acide sulf
l'état de sulfate de chaux insoluble et du g
dégage. On filtre.

D'un autre côté on dissout 25 grammes d'
cristallisé dans 250 centimètres cubes d'eau, e
ballon de 500 centimètres cubes; on ajout
solution sucrée et on porte à l'ébullition le mé
vapeur d'eau en se dégageant entraîne de l'a
l'acétate tribasique de cuivre se forme; ce sel se
tement réduit par les matières sucrées ; on voit
poudre cristalline d'un rouge rubis, dont la q
mentant à mesure que l'on prolonge l'ébullit
maintenir constant le niveau du liquide dans le b
çant de temps en temps l'eau volatilisée. Après
ou trois quarts d'heure, le sel de cuivre est dét
est presque entièrement décolorée. On laisse re
la liqueur sur un filtre et on lave le précipité, p
filtration, avec de l'eau distillée. Finalement,
oxyde de cuivre sur le filtre, on l'égoutte et on

B. — **Oxyde de cuivre.**

97. Préparation par oxydation du cuivre a l'air. — Au
n d'une pointe d'acier, on pratique dans le fond d'un
set de terre une ouverture de 8 à 10 millimètres de dia-
e. Sur les bords du même creuset, on fait quelques échan-
es permettant à l'air de circuler au-dessous du couvercle. On
plit le creuset de tournure de cuivre, qu'on tasse légèrement,
on le place, muni de son couvercle, sur la grille d'un
reau à charbon, en ayant soin que son ouverture inférieure
esponde à l'un des trous de la grille. On l'entoure alors de
bons allumés et on porte sa température vers le rouge som-
On maintient cette température pendant quelque temps. Un
ant d'air s'établit dans le creuset, pénétrant par l'orifice in-
ur et s'échappant par les échancrures des bords. Cet air cède
oxygène au métal chauffé et forme de l'oxyde noir de cuivre.
porte de maintenir la température au rouge sombre sans
jusqu'au rouge vif; à cette dernière température, le cuivre
oxydé réagit sur l'oxyde pour donner du sous-oxyde et le mé-
e entre en fusion. D'ailleurs, au rouge vif, l'oxyde de cuivre
issocie fortement et perd de l'oxygène; il se change en
-oxyde, qui forme avec l'oxyde non décomposé le même
nge fusible. Après un temps suffisant, d'autant plus long que
urnure est plus grossière, on laisse le feu s'éteindre
ur du creuset, l'oxydation se prolongeant encore au-dessous
ouge sombre. Après refroidissement, si l'expérience a été
conduite, la tournure de cuivre a conservé à peu près sa
e, mais elle est entièrement oxydée; elle est devenue noire
on malléable, l'oxyde se brisant par la compression. Cette
ière propriété permet de séparer le métal qui, protégé par
couche d'oxyde trop épaisse, a échappé à l'oxydation: le
e malléable se déforme, se détache facilement de l'oxyde et
être mis de côté pour une autre opération.
s portions d'oxyde, qui se trouvaient en contact immédiat
du cuivre non oxydé, sont d'ordinaire colorées en rouge par
ous-oxyde de cuivre. On transforme celui-ci en oxyde noir
auffant à l'air tout le produit au rouge très sombre, dans
t en terre ou dans un moufle.

98. L'oxyde de cuivre étant un réactif fort employé en analyse organique
ntaire, on a fréquemment besoin d'en préparer des quantités relati-
t considérables. On peut alors remplir le coffret d'un fourneau à

moufle (§ 76) avec de la tournure de cuivre et provoquer l'oxyd métal en chauffant au rouge sombre. L'oxydation étant suffisante, le cuivre non grillé comme il a été dit plus haut (§ 1097), puis o l'oxydation en grillant dans le moufle le produit étalé en couch L'action d'une température plus élevée, à la fin de l'opération, fournit plus aggloméré et plus dense qui, absorbant relativement peu l' de l'air, est très convenable pour l'analyse organique. On le s plusieurs portions plus ou moins grossières, au moyen de crible métallique.

Une disposition très simple et qui fournit en peu de temps des p sidérables d'oxyde de cuivre, consiste à remplir de tournure de cu pots à fleurs en terre, a un peu agrandi les tro qués dans leurs fonds. pose ces pots, en leurs larges ouvertur les fixe l'un à l'autre d'un fil de fer (fig. place l'appareil ainsi d dessus de la grille d neau à réverbère, en i trois fragments de br le maintenir à une cert teur, et de telle ma l'air puisse pénétrer jusqu'au métal; on en suite les pots de charbons allumés. Lorsqu'ils ont été maintenus pendant un certain temps, variable avec leur volume, l'opération née. On l'active en surmontant le pot supérieur d'un tuyau de régularise le courant d'air à l'intérieur et permet ainsi de chauff plus fortement sans craindre la fusion du produit, l'afflux d'air re notablement celui-ci.

Fig. 294. — Préparation de l'oxyde de cuivre.

1099. Préparation par l'azotate de cuivre. — On i de l'azotate de cuivre sec (§ 1108) dans un creuset, et on au rouge. Vers 300°, l'azotate neutre perd de l'acide a et se transforme en divers azotates basiques; à une te ture supérieure, la décomposition devient plus profond dégage de l'hypoazotide et de l'oxygène, et il reste un résid d'oxyde de cuivre :

$$CuO,AzO^5 = CuO + AzO^4 + O.$$

Le produit de cette réaction est pulvérulent, très divisé hygroscopique.

C. — Sous-chlorure de cuivre.

Équiv. : $Cu^2Cl = 99 = CuCl$.

— *Synonymes :* Protochlorure de cuivre, chlorure cuivreux, chlorure de cupro- . — *Sel incolore*, cristallisant en *octaèdres réguliers*, devenant peu à peu violet leu à la lumière. — *Densité :* 3,70. — *Fusible* au rouge naissant. — *Non volatil.* nsoluble dans l'eau; *soluble* dans le même liquide chargé d'acide chlorhydrique ammoniaque. — Oxydable à l'air en verdissant et passant à l'état d'oxychlorure.

01. Préparation par le chlorure de cuivre et le cuivre. n chauffe dans un matras, 40 grammes de tournure de cui- 65 grammes de chlorure de cuivre cristallisé, et 300 gram- l'acide chlorhydrique. Le chlorure de cuivre, au contact du l, se change en sous-chlorure :

$$2\,CuCl + Cu = Cu^2Cl.$$

sous-chlorure, insoluble dans l'eau, se dissout dans l'acide hydrique et on obtient une liqueur limpide. On ferme le ma- par un bouchon que traverse un tube effilé; on évite ainsi evention de l'air dont l'oxygène transformerait partielle- le sous-chlorure de cuivre en chlorure, ce qui donnerait solution une teinte brune foncée. On maintient la tempé- e un peu au-dessous de celle qui produit l'ébullition du de. Si, à un moment donné, un précipité blanc de sous- ure vient à se montrer, c'est que l'acide chlorhydrique est uantité insuffisante, et on doit en ajouter.

réaction est terminée lorsque la liqueur est devenue inco- On laisse refroidir, on décante le liquide clair et on le verse un excès d'eau (1 litre). Ce liquide précipite aussitôt du sous- ure de cuivre, incolore, pulvérulent et cristallin, qui se se facilement. On lave le précipité à l'eau distillée, par tation, puis on le conserve dans des vases bien bouchés, une couche d'eau et à l'abri de la lumière.

2. Préparation par l'oxyde de cuivre, l'acide chlorhydrique et le . — Cette méthode ne diffère pas, au point de vue théorique, de la ente; l'oxyde de cuivre se dissout, en effet, dans l'acide chlorhydrique nant du chlorure de cuivre vert, que l'on réduit ensuite par le cuivre. ois la facilité avec laquelle s'effectue la dissolution de l'oxyde rend fort

dissolution.

1103. Solution chlorhydrique. — La soluti
est fort usitée sous le nom de *protochlorure de*
purifier l'oxyde de carbone (§ 747) et l'hyd
(§ 724), et aussi comme réactif dans l'analyse
On la prépare d'ordinaire en laissant dépos
fermé, la bouillie blanche et cristalline que form
de cuivre lorsqu'on le précipite par l'eau (§ 1
liqueur et la remplaçant par de l'acide chlorh
ajouté peu à peu et en quantité suffisante pou
solution complète du précipité. Au contact de
cette dissolution s'altère et brunit avec une ext
combinaison brune de sous-chlorure et de chlo
sance. Pour conserver le réactif, on le verse da
jusqu'à son goulot de tournure de cuivre no
ramène à l'état de sous-chlorure le sel qui a p
tient ainsi la liqueur incolore. L'avidité du p
pour l'oxygène de l'air rend indispensable q
exactement le flacon par un bouchon de liège
dent de tenir le vase renversé.
En l'absence de cuivre en excès, et sous
tanée de l'air et de l'acide chlorhydrique, le
change finalement en chlorure et la liqueur dev

$$Cu^2Cl + HCl + O = 2\,CuCl + H$$

chlorure. Il est dès lors nécessaire, avant d'employer du pro-
orure de cuivre acide conservé sur le cuivre depuis un cer-
temps, de vérifier que sa solution incolore précipite abon-
nent par l'eau.

outons que ces réactions permettent de préparer le sous-
ure de cuivre par le cuivre et l'acide chlorhydrique exposés
r, quand on ajoute un peu de chlorure de cuivre pour com-
cer.

maintenant en digestion, jusqu'à décoloration, 40 grammes
yde de cuivre, 40 grammes de tournure de cuivre et 450 gram-
d'acide chlorhydrique, on obtient rapidement la solution
rhydrique de protochlorure de cuivre (§ 1102).

1104. Solution ammoniacale. — Cette solution est souvent
sée, sous le nom de *protochlorure de cuivre ammoniacal*,
l'analyse des gaz et comme réactif de l'acétylène.

our l'obtenir, il suffit de verser de l'ammoniaque sur du sous-
rure de cuivre précipité, déposé et séparé de son eau mère
décantation. Le sel se dissout abondamment, en donnant une
eur incolore, mais qui bleuit énergiquement en absorbant
gène de l'air; pour cette raison, on opère dans un flacon
l'on ferme soigneusement. En maintenant la solution ammo-
ale légèrement bleuie à l'air, dans un flacon bien bouché et
i jusqu'à son goulot de tournure de cuivre, elle se réduit et
écolore lentement. C'est, seulement après décoloration com-
e qu'elle doit être employée.

lle précipite abondamment en rouge par l'acétylène (voy. ce
) et en jaune par l'allylène.

n peut éviter de précipiter par l'eau la solution chlorhydrique
ous-chlorure de cuivre et l'additionner directement d'ammo-
que. Il se forme d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque et le
s-chlorure de cuivre se sépare; il se redissout par une nou-
e addition d'ammoniaque. La liqueur ainsi préparée renferme
forte proportion de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui est
inconvénient sensible au point de vue de la réaction de
tylène, mais elle ne précipite pas par l'allylène.

n maintenant en digestion 40 grammes d'oxyde de cuivre,
grammes de tournure de cuivre et 300 grammes d'acide chlor-
rique, jusqu'à décoloration complète, on obtient du sous-

chlorure de cuivre partiellement dissous. Le mélange re
puis additionné d'ammoniaque (430 grammes environ), j
redissolution du précipité formé d'abord, fournit un réac
vreux ammoniacal, convenant bien pour la préparati
l'acétylène.

D. — Chlorure de cuivre.

Équiv. : $CuCl = 67{,}25$. *F. atom.* : $CuCl^2 = 134{,}5$.

1105. *Synonymes* : Bichlorure de cuivre, chlorure cuivrique, chlorure de c
Sel anhydre. — Composé *brun*, fusible au rouge en perdant la moitié de so
Sel hydraté : $CuCl + 2HO$. — *Vert*, très *déliquescent*, cristallisant en *prism*
boïdaux droits. — Perd son eau à 100° en brunissant. — *Solubilité* dans l
sidérable. — Solution de 1 partie de sel dans 1 partie d'eau, brune; da
ties d'eau, verte; dans 5 parties d'eau, bleue.

1106. Préparation par l'oxyde de cuivre et l'acide hydrique. — L'oxyde noir de cuivre se dissout dans 3,5
poids d'acide chlorhydrique, avec une élévation de temp
considérable. Il se forme d'abord, lorsqu'on verse l'a
l'oxyde, une liqueur brune. On opère dans un matras e
fant légèrement pour achever la dissolution. On ajoute
quelques gouttes d'acide azotique, et on fait bouillir,
transformer en chlorure les traces de sous-chlorure d
sous-oxyde de cuivre qui peut souiller l'oxyde de cuivr
dernier a été insuffisamment grillé. La solution pren
une belle teinte verte. On la filtre après l'avoir étendue
puis on la concentre jusqu'à consistance presque sirup
on la laisse refroidir. Le sel cristallise en longues
vertes, qu'on égoutte à l'abri de l'air, dont elles atti
l'humidité.

Pour avoir des cristaux bien définis, on évapore la
jusqu'à ce que, bouillante, elle marque 1,45 au den
(45° Baumé), et on laisse refroidir très lentement, hors
tact de l'air.

1107. Préparation par le cuivre et l'eau régale. — On place
matras de la tournure de cuivre sur laquelle on verse de l'acide
drique concentré, et on chauffe. L'acide agit peu sur le métal. On aj

quantité d'acide azotique. L'attaque devient aussitôt fort vive; il se ge des vapeurs rutilantes, et le métal passe à l'état de chlorure qui, en nce d'un excès d'acide chlorhydrique, forme une solution d'un vert . On ajoute de nouveau de l'acide azotique, dès que la réaction s'est e, jusqu'à ce que tout le métal soit dissous; on évapore à siccité pour er les acides en excès, on reprend par l'eau, on filtre et on fait cris- er dans les conditions indiquées (§ 1106).

E. — Azotate de cuivre.

rriv. : $AzCuO^6$ ou $AzO^5,CuO = 93,75$. *F. atom.* : $CuAz^2O^6 = 187,5$.

HYDRATE A 3 ÉQUIVALENTS D'EAU : $AzO^5,CuO + 3\,HO$. — *Aiguilles bleues*, déliscentes, *fusibles* à 114°,5 en perdant de l'eau. — Très *soluble* dans l'eau, moins ble dans le même liquide chargé d'acide azotique.

109. PRÉPARATION PAR LE CUIVRE ET L'ACIDE AZOTIQUE. — tion de l'acide azotique sur le cuivre est utilisée pour la duction du bioxyde d'azote (§ 562); elle laisse pour résidu solution d'azotate de cuivre de laquelle il est facile d'ex- re le sel.

n peut d'ailleurs dissoudre le cuivre dans l'acide azotique perdant les composés gazeux formés, mais aussi en évitant précautions propres à empêcher les réactions secondaires. raite alors à chaud, dans une capsule, 30 grammes de tour- e de cuivre par de l'acide azotique concentré, en dirigeant les eurs rutilantes dans une cheminée à fort tirage. On ajoute peu eu l'acide jusqu'à dissolution complète du métal. La liqueur ensuite soumise au traitement suivant, qui convient également r le résidu de la préparation du bioxyde d'azote.

n décante la solution acide d'azotate de cuivre et on l'évapore s une capsule de porcelaine. D'abord verte, elle devient ue. Quand l'eau a été chassée presque complètement, on con- ue à chauffer pour volatiliser l'acide azotique en excès, sans dre de vue cependant qu'à partir de 170°, l'azotate de cuivre mence à perdre de l'acide azotique, pour former un sel basi- , vert et insoluble dans l'eau. On évite cette décomposition en minant l'évaporation au bain-marie. On reprend ensuite par peu u et on fait cristalliser par refroidissement. Pour avoir des taux nets, la solution bouillante doit marquer 1,61 au den- ètre (55° Baumé). Les cristaux, décantés et égouttés, sont

chlorure de cuivre partiellement dissous. Le mélange refroidi, puis additionné d'ammoniaque (430 grammes environ), jusqu'à redissolution du précipité formé d'abord, fournit un réactif cuivreux ammoniacal, convenant bien pour la préparation de l'acétylène.

D. — Chlorure de cuivre.

Équiv. : $CuCl = 67,25$. *F. atom.* : $CuCl^2 = 134,5$.

1105. *Synonymes* : Bichlorure de cuivre, chlorure cuivrique, chlorure de cuprieum.

Sel anhydre. — Composé *brun*, fusible au rouge en perdant la moitié de son chlore.

Sel hydraté : $CuCl + 2HO$. — *Vert*, très *déliquescent*, cristallisant en *prismes rhomboïdaux droits*. — Perd son eau à 100° en brunissant. — *Solubilité* dans l'eau considérable. — Solution de 1 partie de sel dans 1 partie d'eau, brune; dans 2 parties d'eau, verte; dans 5 parties d'eau, bleue.

1106. Préparation par l'oxyde de cuivre et l'acide chlorhydrique. — L'oxyde noir de cuivre se dissout dans 3,5 fois son poids d'acide chlorhydrique, avec une élévation de température considérable. Il se forme d'abord, lorsqu'on verse l'acide sur l'oxyde, une liqueur brune. On opère dans un matras en chauffant légèrement pour achever la dissolution. On ajoute ensuite quelques gouttes d'acide azotique, et on fait bouillir, afin de transformer en chlorure les traces de sous-chlorure dues au sous-oxyde de cuivre qui peut souiller l'oxyde de cuivre, si ce dernier a été insuffisamment grillé. La solution prend ainsi une belle teinte verte. On la filtre après l'avoir étendue d'eau, puis on la concentre jusqu'à consistance presque sirupeuse, et on la laisse refroidir. Le sel cristallise en longues aiguilles vertes, qu'on égoutte à l'abri de l'air, dont elles attireraient l'humidité.

Pour avoir des cristaux bien définis, on évapore la solution jusqu'à ce que, bouillante, elle marque 1,45 au densimètre (45° Baumé), et on laisse refroidir très lentement, hors du contact de l'air.

1107. Préparation par le cuivre et l'eau régale. — On place dans un matras de la tournure de cuivre sur laquelle on verse de l'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe. L'acide agit peu sur le métal. On ajoute une

(36° Baumé). On chauffe doucement. Des vapeurs rutilantes gagent et du sulfate de cuivre prend naissance :

$$3Cu + 3(SO^3,HO) + 3(AzO^5,HO) = 3(SO^3,CuO) + 3AzO^4 + 6HO.$$

rsque le cuivre est dissous presque entièrement, on porte à lition pendant quelque temps, on filtre et on laisse cristal- par refroidissement. On obtient ainsi 120 grammes environ lfate de cuivre cristallisé, ne renfermant pas sensiblement le azotique. Ce dernier peut d'ailleurs être complètement né par une évaporation à siccité, pratiquée avant la cris- ation.

3. PURIFICATION. — Le sulfate de cuivre du commerce est généralement é de substances étrangères, de fer principalement; il ne peut être em- comme réactif sans purification préalable.

père cette purification par des cristallisations répétées dans l'eau dis- On trouble les premières (§ 306), on essore à la trompe le produit ulent (§ 369), et on le lave rapidement à l'eau distillée. On termine par ristallisation conduite comme il a été dit plus haut (§ 1111), laquelle t des cristaux nets et volumineux.

ai. — Le sulfate de cuivre pur, dissous dans l'eau et saturé par l'hy- ne sulfuré, donne du sulfure de cuivre insoluble et une liqueur qui, et évaporée à siccité, ne laisse pas de résidu fixe; d'ailleurs, cette r, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, ne fournit aucun précipité.

G. — Sulfate de cuivre ammoniacal.

Équiv. : $SCuO^4,2AzH^3 + HO = 122,75.$

ol. : $S^2O^6,2CuO,4AzH^3 + 2HO = 245,50$ $SCuO^4,(AzH^3)^4 + H^2O.$

Synonymes : Cupro-sulfate d'ammoniaque, cuivre ammoniacal. — *Cristallisé* en ues aiguilles bleues, transparentes, dérivées d'un *prisme rhomboïdal droit*. — de l'ammoniaque à l'air ou par l'action de la chaleur. — Très *soluble* dans ; la solution étendue de beaucoup d'eau donne un précipité de sulfate de cui- étrabasique.

15. PRÉPARATION PAR LE SULFATE DE CUIVRE ET L'AMMO- E. — On pulvérise 50 grammes de sulfate de cuivre cris- , qu'on introduit dans un vase cylindrique allongé, une uvette à pied, par exemple. On verse peu à peu, sur le sel, mmoniaque en solution aqueuse et concentrée, jusqu'à pro-

duction d'une liqueur bleue limpide, mais en ayant soin d'éviter un trop fort excès d'ammoniaque. Le liquide étant au repos, on verse doucement à sa surface un volume égal au sien d'alcool à 90 centièmes; on opère avec précaution et en faisant couler l'alcool sur la paroi du vase, de manière à éviter le mélange des deux liquides; ceux-ci restent superposés, leurs densités étant très différentes. On recouvre le vase d'une lame de verre et on l'abandonne pendant 1 ou 2 jours. L'alcool se diffuse dans la solution aqueuse de sulfate de cuivre ammoniacal, et diminue la solubilité du sel dans l'eau, celle-ci devenant de plus en plus alcoolique. Le sulfate de cuivre ammoniacal se dépose lentement en cristaux volumineux. On décante l'eau mère, on essore les cristaux entre des feuilles de papier à filtrer, et on les enferme dans un flacon, sans les exposer longtemps à l'air, auquel ils cèdent de l'ammoniaque.

18.

MERCURE.

Équiv. : Hg = 100 = 2 vol. *P. atom.* : Hg = 200 = 1 vol.

1116. *Métal* liquide à la température ordinaire, brillant, ne mouillant pas le verre, d'un gris bleuâtre, faiblement altérable à l'air froid, connu des anciens. — *Densité :* 13,5959 à 0°. — *Cristallise* en octaèdres à — 39°,44, en se contractant et en produisant un métal de densité 14,391, présentant la malléabilité du plomb. — *Chaleur latente de fusion :* 2,84 calories. — *Coefficient de dilatation* entre 0° et 100° : absolu 1/5550 ou 0,000180180; apparent dans le verre 1/6480 ou 0,000154. — *Chaleur spécifique :* solide 0,03247; liquide 0,0333. — Émet des vapeurs sensibles à partir de 20° ou 25°. — *Température d'ébullition* sous la pression 0m,760 : 357°,25. — *Chaleur latente de volatilisation :* 15,4 calories. — *Densité de vapeur* ramenée à 0° et à la pression 0m,760 : 6,976 par rapport à l'air; 100,74 par rapport à l'hydrogène.

1117. PRÉPARATION. — Le sulfure de mercure ou cinabre, qui constitue le principal minerai de mercure, est volatil sans décomposition. Quand l'air agit sur lui en même temps que la chaleur, autrement dit quand on le grille, il donne du mercure et du gaz sulfureux :

$$HgS + 2\,O = Hg + SO^2.$$

Cette réaction est la base de la métallurgie du
propriétés toxiques redoutables des vapeurs mercu

înées par le gaz sulfureux, empêchent de la réaliser facile-
dans les laboratoires. La méthode suivante, qui est celle
on fait usage pour traiter le minerai de mercure dans le
é des Deux-Ponts, est plus souvent suivie soit pour extraire
ercure du cinabre, soit pour l'utilisation des résidus riches
ercure, laissés par certaines opérations.

mélange intimement 60 grammes de cinabre en poudre avec
oids de chaux éteinte et pulvérulente. On introduit le tout
une cornue de grès, que l'on dispose dans un fourneau, en
ant son col de manière à faire écouler au dehors le liquide
ourra s'y condenser;
roule et on fixe par
l, autour de l'extré-
de ce col, un mor-
d'étoffe qui forme
une sorte de tuyau
ile, attaché par un
s bouts à la cornue
295) : les vapeurs
se dégager de cette
ère devront dès lors
rser le tube de toile

Fig. 295. — Distillation du mercure.

de s'échapper. On fait plonger l'extrémité libre de la toile
un verre à pied contenant de l'eau froide; celle-ci imbibe
e et la rend à peu près étanche par rapport aux vapeurs
urielles. Il est indispensable pour éviter une absorption, et
uite l'explosion de l'appareil, que le col de la cornue ne
e pas dans l'eau, celle-ci baignant seulement le bas du tube
e. On chauffe la cornue; il se forme des composés sulfurés
génés du calcium, tandis que le mercure distille avec de
eur d'eau. Les vapeurs métalliques se condensent au con-
e l'eau froide et le mercure s'accumule au fond du verre.
sépare de l'eau en versant le tout dans un entonnoir dont
nt la douille bouchée avec le doigt, ou mieux dans un en-
ir à robinet : on laisse écouler le métal qui a gagné le fond
ntonnoir et on arrête l'écoulement dès que l'eau se pré-
pour s'échapper. On enlève avec du papier à filtrer les
ues gouttes d'eau entraînées par le mercure.

ne saurait trop recommander de ne pas s'exposer, pen-

dant la distillation, à l'action toxique des vapeurs mercurielles.

Quand on opère sur de plus grandes quantités, on remplace la cornue de grès par une cornue de fer, ou simplement par une bouteille de fer telle que celles dans lesquelles le commerce transporte le mercure. On visse à son orifice un tube de fer recourbé, auquel on adapte la toile.

1118. PURIFICATION. — Le mercure du commerce est le plus souvent chargé d'une certaine quantité de métaux étrangers. On le purifie souvent par distillation, en se servant soit d'une cornue de grès, soit d'une bouteille de fer, ainsi qu'il vient d'être indiqué pour la préparation (§ 1117). Cette méthode est insuffisante, la vapeur mercurielle entraînant toujours des quantités notables de métaux étrangers. De plus elle est d'une exécution un peu délicate, l'ébullition du mercure devenant fort irrégulière quand il contient des métaux non volatils.

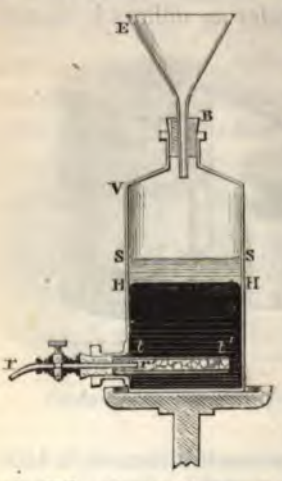


FIG. 296. — Fontaine à mercure.

On se contente d'ordinaire de verser sur le mercure du commerce, placé dans une terrine de grès, une couche de 1 centimètre d'épaisseur d'acide azotique, étendu de 8 ou 10 fois son poids d'eau. On agite fréquemment et on laisse en contact pendant une semaine au moins. Il se fait d'abord de l'azotate de mercure, lequel se décompose peu à peu au contact des métaux étrangers, en donnant les sels solubles de ces derniers. On sépare le métal à l'aide d'un entonnoir à robinet, on le lave à l'eau, on le sépare de nouveau et on le sèche.

On peut encore agiter énergiquement et pendant longtemps 1 kilogramme de mercure avec 30 grammes de solution de perchlorure de fer, de densité 1,26. On ajoute de l'eau, on agite de nouveau, on décante la liqueur aqueuse, puis on lave le métal à l'eau et, en se servant de l'entonnoir à robinet, on le sépare de la poudre grise qui le surnage. On le lave encore à l'eau, on le sèche avec du papier à filtrer et on le conserve quelque temps sous l'acide sulfurique concentré.

L'action de ce dernier réactif est à recommander pour terminer toutes les purifications du mercure. On la réalise le plus souvent au moyen d'un petit appareil qui a été indiqué par H. Sainte-Claire Deville et qui constitue une sorte de réservoir à mercure pur.

Cet appareil (fig. 296) se compose d'un flacon V, tubulé latéralement à sa partie inférieure. La tubulure porte, solidement fixé au moyen d'un bon bouchon, un robinet de verre ou mieux de fer *rr'*, termin flacon par un tube horizontal en verre *tt'*, de 1 centim

est garni de fragments de potasse caustique fondue. Du mercure étant uit dans le flacon jusqu'en HH, on verse à sa surface, par le goulot d'un entonnoir E fixé à demeure, de l'acide sulfurique concentré SS. Si uvre alors le robinet, le mercure s'écoule après avoir abandonné dans le à potasse les traces d'acide qu'il pouvait entraîner. En versant de nou- du mercure dans le flacon, le métal doit traverser la couche d'acide sulfu- pour arriver au fond du vase. L'appareil maintenu bouché peut fonc- r pendant très longtemps; il faut seulement avoir soin de ne jamais y descendre le niveau supérieur du mercure HH jusqu'au voisinage im- t du tube à potasse *tt'*, l'acide sulfurique pouvant atteindre le réactif et le mettre hors d'usage.

mercure pur n'adhère pas au verre; il ne *fait* pas *la queue*, c'est-à- u'il ne laisse sur le verre propre aucune trace de son passage et coule s'allonger en arrière par des adhérences. Quand on le dissout dans e azotique pur, et qu'on chauffe l'azotate produit, il donne par décom- on de l'oxyde de mercure, volatil sans résidu (§ 490).

A. — Oxyde de mercure.

Équiv. : HgO = 108. *F. atom.* : $\dot{Hg}O$ = 216.

Synonymes : Oxyde mercurique, bioxyde de mercure, précipité *per se*, précipité e. — Composé rouge lorsqu'il est obtenu à chaud, noircissant lentement à la ère, cristallisable en *prismes rhomboïdaux obliques*. — *Densité* : 11,29. — *mposable* vers 400°. — A peu près *insoluble* dans l'eau. — Jaune, lorsqu'il est aré par précipitation ; il semble alors doué de propriétés différentes et posséder activité chimique plus marquée.

20. Oxyde rouge préparé par l'azotate de mercure. — un matras de 120 centimètres cubes, on mélange 40 gram- d'acide azotique concentré (D = 1,383) et 13 grammes d'eau, on y verse 50 grammes de mercure. Le métal est aussitôt ué, il se dégage des vapeurs rutilantes que l'on entraîne une cheminée bien ventilée, et il se forme de l'azotate ureux, plus ou moins mélangé d'azotate mercurique :

$$6\,Hg + 4(AzO^5,HO) = 3(AzO^5,Hg^2O) + AzO^2 + 4\,HO\,;$$
$$3\,Hg + 4(AzO^5,HO) = 3(AzO^5,HgO) + AzO^2 + 4\,HO.$$

dispose le matras sur un petit bain de sable; ce dernier être un têt à rôtir au fond duquel on a placé une couche ble fin où l'on enfonce le matras (fig. 297). On chauffe rd doucement pour parfaire la dissolution du métal, puis chasser par évaporation l'eau et l'acide azotique en excès.

Lorsque le résidu contenu dans le matras est solidifié, on achève de garnir avec du sable chaud l'espace annulaire compris entre le têt et le matras (voy. fig. 298, § 1127) et on chauffe plus fortement. L'azotate mercureux entre bientôt en décomposition; il dégage d'abondantes vapeurs d'hypoazotide et laisse de l'oxyde rouge de mercure :

Fig. 297. — Préparation de l'oxyde de mercure.

$$AzO^5,Hg^2O = 2\,HgO + AzO^4.$$

Telle est du moins la réaction totale, car en réalité les choses sont un peu plus compliquées. Tout d'abord de l'acide azotique est chassé et de l'azotate mercureux basique, facilement reconnaissable à sa couleur jaune, prend naissance; ce dernier corps se décompose ensuite à une température élevée, en donnant de l'oxyde de mercure et des vapeurs rutilantes. D'autre part, une partie du sel mercureux s'oxyde aux dépens des composés oxygénés de l'azote mis en liberté; le sel mercurique ainsi formé est décomposé par la chaleur, ainsi que celui qui existait dans le sel à l'origine, en laissant, comme le sel mercureux, un résidu d'oxyde :

$$AzO^5,HgO = 2\,HgO + AzO^4 + O.$$

On chauffe tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, mais en ayant soin de ne pas dépasser la température indispensable pour provoquer le dégagement. L'oxyde de mercure est, en effet, décomposable vers 400° (§ 490); il est donc indispensable de ne pas atteindre cette limite. Quand l'opération est terminée, la production des vapeurs nitreuses s'arrête et l'atmosphère du matras se décolore. On reconnaît d'ailleurs aisément que le résultat est atteint en examinant le résidu; celui-ci est d'un rouge brique et devient facilement pulvérulent lorsqu'on l'écrase sous l'extrémité d'une baguette de verre. Un reste de sel non décomposé communique au résidu une teinte jaunâtre, en même temps qu'une certaine solidité. D'ailleurs, une portion du produit, chauffée dans un tube à essais jusqu'à ce que l'oxyde commence à se décomposer et à donner quelques globules de mercure, laisse incolore l'atmosphère du tube, si l'oxyde ne contient plus d'acide azotique.

. Oxyde jaune préparé par précipitation. — On préci-
ıe solution d'azotate ou de sulfate mercuriques par une
n étendue de potasse caustique, employée en excès :

$$AzO^5,HgO + KO,HO = AzO^5,KO + HgO + HO.$$

aisse la liqueur alcaline en contact avec le précipité pen-
ıelque temps, pour assurer la décomposition des sous-
e l'oxyde a pu entraîner. Après dépôt, on lave le précipité
: l'eau distillée, par décantation et filtration, jusqu'à ce
: eaux de lavage soient neutres. Enfin on verse le produit
iltre, on l'égoutte, puis on le sèche à l'air entre deux
de papier à filtrer.
yde jaune de mercure se dissout à froid dans l'acide oxa-
andis que l'oxyde rouge reste inattaqué, même à 100°, par
tif.

B. — Sulfure de mercure.

Équiv. : HgS = 116. *F. atom.* : HgS = 232.

nonyme : Sulfure mercurique. — Existe sous *deux états : noir* quand il a
paré à froid, *rouge* quand il a été soumis à l'action de la chaleur.
NOIR. — *Synonymes :* Éthiops minéral, sulfure de mercure amorphe. — Com-
oir, pulvérulent, se transformant à froid en sulfure rouge, quand on le laisse
nps en contact avec un sulfure alcalin.
ROUGE. — *Synonymes :* Cinabre, vermillon. — Composé d'un rouge coche-
ristallisant en *rhomboèdres hémiédriques*, doués du *pouvoir rotatoire*. —
é : 8,06. — Fonce de couleur par la chaleur ; devient brun à 250°, puis noir et
nt rouge par le refroidissement. — *Volatil* sans fusion préalable. — *Densité*
eur : 5,51.

3. Sulfure noir préparé par le mercure et le soufre.
produit de cette préparation constitue plus spécialement
os *minéral* des pharmacies.
rriture dans un mortier de porcelaine 10 grammes de soufre
ion pulvérisé, avec 120 grammes de mercure métallique,
à ce que le mélange ait pris une teinte noire bien uni-
, le mercure étant complètement éteint. Le produit est un
ge de sulfure mercurique noir avec un excès de soufre. On
ifie de cet excès de soufre par des lavages répétés au sul-
e carbone.

Sulfure rouge préparé par voie sèche. — Si l'on prépare du sul-

fure noir de mercure par simple trituration, comme il vient d'être dit, mais sans employer un grand excès de soufre, ce qui rend l'opération beaucoup plus lente, par exemple si l'on opère en broyant ensemble pendant fort longtemps, 8 parties de soufre et 42 parties de mercure, et qu'on chauffe ensuite le mélange, celui-ci se sublime et donne du cinabre.

On introduit le sulfure noir dans une cornue de grès, que l'on chauffe. Le cinabre se condense dans le col de la cornue, sous la forme d'une masse fibreuse rouge. Les portions qui se déposent loin de la partie chauffée, sont d'ordinaire souillées de soufre.

On peut fondre ensemble, dans la cornue, le soufre et le mercure, sans extinction préalable, et en chauffant d'abord vers 200°, ce qui détermine la combinaison des deux corps. On sublime ensuite le cinabre en chauffant plus fortement.

1125. SULFURE ROUGE PRÉPARÉ PAR VOIE HUMIDE. — On transforme 50 grammes de mercure et 19 grammes de soufre en éthiops minéral (§ 1123), on agite le produit dans un matras avec une solution de 12,5 grammes de potasse caustique dans 75 grammes d'eau, puis on maintient le tout en contact prolongé dans un endroit tiède, en agitant fréquemment. Le soufre en excès donne avec la potasse du sulfure de potassium, lequel agit comme dissolvant sur le sulfure mercurique et le transforme peu à peu dans sa modification cristallisée rouge. Le mélange commence à rougir après sept ou huit heures de contact. Quand il a acquis la belle teinte caractéristique du *vermillon*, on le lave et on le sèche.

C. — Sous-chlorure de mercure.

Équiv. : $Hg^2Cl = 235{,}5 = 4$ vol. *F. atom.* : $Hg^2Cl^2 = 471 = 8$ vol.

1126. *Synonymes* : Calomel, précipité blanc, protochlorure de mercure, chlorure mercureux, mercure doux. — *Composé incolore*, cristallisable en *prismes droits à base carrée*, mentionné par Béguin au dix-septième siècle. — *Densité* : 6,56. — *Sublimable* entre 420° et 450°, sans fusion préalable. — *Densité de vapeur* : 8,21 par rapport à l'air ; 118,6 par rapport à l'hydrogène. — Légèrement *altérable* à la lumière. — *Insoluble* dans l'eau.

1127. PRÉPARATION PAR VOIE SÈCHE. — Le calomel s'obtient le plus souvent en réduisant le chlorure de mercure à l'état de sous-chlorure par l'action du mercure métallique :

$$HgCl + Hg = Hg^2Cl.$$

On broie dans un mortier 30 grammes de bichlorure de mercure, préalablement mouillé de 2 à 3 centimètres cubes d'eau, on ajoute peu à peu 24 grammes de mercure, en triturant

de manière à produire l'extinction complète du métal, c'est-re la disparition de ses globules. Le mélange des deux réac-ne doit pas être fait sans addition d'eau, à cause des pro-tés toxiques de la poussière du chlorure de mercure. On des-e ensuite la masse à l'air et mieux à une très douce chaleur, on l'introduit dans un matras à fond plat de 125 centimètres s, que l'on dispose sur un bain de sable en recouvrant èrement sa panse (fig. 298). On chauffe d'abord doucement r dessécher complètement le mélange; si le matras n'était gé qu'en partie dans le sable, la va-r d'eau se condenserait sur ses parois oidies par l'air et l'eau retomberait sur erre chauffé, dont elle provoquerait la ture. Lorsque la totalité de l'eau a été ilsée, on enlève du sable, on décou-le matras jusqu'à la hauteur occupée les réactifs, puis on élève la tempéra-du bain de sable. A partir de 400° la tion, déjà accomplie partiellement à d pendant la trituration, s'achève et ous-chlorure de mercure se volatilise.

FIG. 298. — Préparation du sous-chlorure de mercure.

e condense sur les parois du matras que l'air refroidit et ne à leur surface intérieure un revêtement incolore et cris-n. Lorsque la quantité de sel est suffisante, les cristaux se ngent et se soudent pour former un pain solide, garnis-la paroi supérieure du matras et présentant en son milieu ouverture qui correspond au col de l'appareil. La sublima-terminée, on laisse refroidir, on coupe ensuite circulaire-t le matras (§ 158) à la hauteur de son plus grand diamètre, vitant de le secouer. Il est dès lors facile de séparer le pain ous-chlorure de mercure, sans le souiller au contact des lus restés sur le fond du vase.

e sous-chlorure de mercure est d'ordinaire mélangé de chlo-, le métal ayant été employé un peu en défaut, afin d'éviter onner au produit une teinte grise. Pour le purifier, on le érise finement, soit mécaniquement, soit et mieux encore, efroidissant brusquement sa vapeur (*calomel à la vapeur*) e contact d'une autre vapeur ou d'un gaz suffisamment froids, on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage

filtrées ne brunissent plus par l'hydrogène sulfuré. On termi en l'égouttant et en le séchant à l'air, entre deux feuilles de pier buvard.

On peut, dans les mêmes conditions, chauffer à la place de masse indiquée ci-dessus, le mélange obtenu en éteignant 8 p ties de mercure dans 18 parties de sulfate mercurique sec, ajoutant 6 parties d'eau, broyant le tout avec 26 parties de c rure de sodium, et desséchant à l'étuve. La réaction est alor suivante :

$$Hg + SO^3,HgO + NaCl = Hg^2Cl + SO^3,NaO.$$

Il est indispensable, dans les deux cas, d'opérer sous une minée à tirage énergique, pour soustraire l'opérateur à l'a délétère des vapeurs mercurielles.

1128. PRÉPARATION PAR VOIE HUMIDE.—Le sous-chlorure de mercure insoluble dans l'eau, on peut le produire, au sein de ce liquide, par d décomposition entre un sel de sous-oxyde de mercure soluble, tel que tate, et un chlorure alcalin ou l'acide chlorhydrique :

$$Hg^2O,AzO^5 + HCl = Hg^2Cl + AzO^5,HO.$$

Dans un mortier de porcelaine, on écrase 50 grammes d'azotate merc cristallisé et on le broie avec de l'acide azotique préalablement éten 10 fois son poids d'eau. Après saturation du liquide, on décante et on r mence la même opération avec de nouvel acide dilué, jusqu'à dissol complète du sel. On réunit les liqueurs limpides et on les verse peu à en agitant vivement, dans un mélange de 25 grammes d'acide chlorhy et de 100 grammes d'eau. Tout le sel mercureux est précipité à l'ét sous-chlorure. On lave à l'eau distillée tiède, par décantation et filt (§ 374), jusqu'à ce que les liqueurs de lavage soient neutres au tour on égoutte le produit sur le filtre, et on le sèche à l'air entre deux fe de papier à filtrer.

D. — Chlorure de mercure.

Équiv. : $HgCl = 135,5 = 2$ vol. *F. atom.* : $HgCl^2 = 271 = 4$ vol

1129. *Synonymes :* Bichlorure de mercure, chlorure mercurique, sublimé corr *Cristaux* incolores, anhydres, dérivés d'un *prisme rhomboïdal droit.* — D 5,32. — *Point de fusion :* 265° environ. — *Point d'ébullition :* 295°. — De *vapeur :* 9,42 par rapport à l'air ; 136 par rapport à l'hydrogène. — Sol 5,73 parties dans 100 parties d'eau à 0° ; 6,57 parties à 10° ; 7,39 partie 24,30 parties à 80° ; 53,96 parties à 100°. Plus soluble dans l'alcool et dans — *Très toxique.*

130. Préparation par le sulfate mercurique et le chlo-
e de sodium. — Quand on chauffe un mélange de sulfate
curique et de chlorure de sodium, du chlorure de mercure
sublime et se sépare ainsi d'un résidu de sulfate de soude
nkel) :

$$HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3.$$

pulvérise séparément 40 grammes de sulfate mercurique, pur
sulfate mercureux, 40 grammes de chlorure de sodium décré-
é ou fondu, et 4 grammes de bioxyde de manganèse ; après
ir mélangé ces substances, on les introduit dans un matras
125 centimètres cubes. On chauffe d'abord doucement le
ras dans un bain de sable où il plonge entièrement (voy.
298, § 1127), afin de chasser toute trace d'eau (§ 247). Ce
ltat atteint, on découvre le matras jusqu'au niveau de la
ière, et on le chauffe plus fortement afin de sublimer le
orure de mercure. Le sel forme un pain peu solide, qui s'ap-
ue exactement sur la paroi de verre refroidie par l'air. La
tilisation terminée, on recouvre de nouveau le matras de
e chaud, et on continue à chauffer pendant quelques instants,
de ramollir la masse sublimée et de lui donner plus de soli-
; on évite cependant avec soin de chauffer au delà de ce qui
nécessaire, pour ne pas fondre complètement le chlorure de
cure et le chasser à l'état de vapeur. On laisse refroidir, on
pe le matras suivant son plus grand cercle et on recueille
lement le pain de chlorure de mercure, sans qu'il soit souillé
le contact du résidu noir.

e bioxyde de manganèse est ajouté pour assurer et maintenir
eroxydation du sulfate de mercure, ce qui empêche que le
rure de mercure soit mélangé de sous-chlorure (§ 1127).

es vapeurs du chlorure de mercure étant extrêmement dange-
es à respirer, on doit éviter soigneusement de les répandre
s l'atmosphère du laboratoire. A cet effet, on pratique la su-
ation sous une hotte à tirage énergique. En déposant un
et de papier sur l'orifice du matras, les rentrées et les sor-
d'air entraînent peu les vapeurs de sel mercurique.

dans l'alcool. — *Altérable* à la lumière.

1132. PRÉPARATION. — Le sous-iodure de me
l'action directe de l'iode sur le mercure. On tritu
de porcelaine 10 grammes de mercure avec 6 g
ayant soin d'ajouter 10 centimètres cubes d'alc
On agite jusqu'à ce que le mercure ait complè
mélange ayant pris une coloration verdâtre. O
un matras la bouillie homogène, on entraîne p
les portions qui adhèrent au mortier, on a
jusqu'à parfaire 50 ou 60 centimètres cubes, o
tion en chauffant au bain-marie, enfin on lave l
bouillant, lequel dissout l'iodure de mercure qu
mais non le sous-iodure. Quand l'alcool de
volatil sans résidu, on recueille le produit su
laisse égoutter et on le dessèche à l'air, en l'a
sières et de la lumière par quelques feuilles

La réaction s'opérant avec un dégagement d
capable de produire l'ébullition de l'alcool, et
tions si l'on opère sur des quantités importante
dans ce dernier cas de n'ajouter l'iode que pa
lenteur.

F. — **Iodure de mercure.**

Équiv. : HgI = 227. *F. atom.* :

1133. *Synonymes :* Iodure mercurique, bi-iodure de mercure

PRÉPARATION. — L'iodure de mercure étant insoluble
ı, prend naissance au sein de ce liquide, par double dé-
on entre un sel mercurique soluble et un iodure alcalin :

$$HgCl + KI = KCl + HgI.$$

out 8 grammes de chlorure de mercure dans 180 gram-
ı froide, et séparément 10 grammes d'iodure de potas-
; 100 grammes du même liquide. Les liqueurs étant lim-
verse la première dans la seconde, en agitant. L'iodure
ıre étant soluble dans l'eau chargée d'iodure de potas-
premières portions de chlorure versées ne fournissent
écipité permanent; mais, lorsque la totalité des liqueurs
angée, tout l'iodure s'est séparé. On lave le précipité
ıtillée, par décantation avec filtration (§ 374), et, lorsque
lavage ne contient plus de résidu fixe, on recueille l'io-
ıercure sur le filtre, on le laisse égoutter et on le sèche
ıce chaleur.

G. — Cyanure de mercure.

: C^2AzHg ou CyHg = 126. *F. atom.* : $C^2Az^2Hg = 252$.

yme : Cyanure mercurique. — *Sel incolore*, inodore, anhydre, cristallisant
à base carrée, découvert par Scheele. — *Densité* : 3,77. — *Solubilité* :
s dans 100 parties d'eau à 15°; 37 parties à 100°. — *Très vénéneux.*

PRÉPARATION PAR L'OXYDE DE MERCURE ET LE BLEU DE
- En présence de l'eau bouillante, les deux corps pré-
ssent pour engendrer du cyanure de mercure (Scheele) :

$$Fe^7Cy^9 + 9\,HgO = 9\,CyHg + 2\,Fe^2O^3 + 3\,FeO.$$

vérise finement 20 grammes d'oxyde de mercure et
es de bleu de Prusse, on introduit ces deux corps avec
nes d'eau dans une capsule de porcelaine, et on porte
on. Quand le mélange a pris une coloration brune, on
fait bouillir de nouveau le résidu insoluble avec
mes d'eau pendant un quart d'heure, puis on verse
cond filtre. On réunit les deux liqueurs, on les con-
r évaporation jusqu'à ce que leur volume soit réduit à
êtres cubes environ, quand on opère sur les quantités

indiquées, ou plus généralement jusqu'à ce que, bouillant elles aient la densité 1,16 (20° Baumé), puis on laisse cristalli par refroidissement.

Les variations que l'on observe fréquemment dans la com sition du bleu de Prusse et qui résultent de modes de produc différents, troublent souvent un peu la préparation du cyan de mercure. Lorsque les proportions des réactifs ont été co nables, les cristaux se déposent en prismes nettement for présentant des facettes miroitantes. Quand l'oxyde de mercu été pris en excès, la cristallisation est mamelonnée et prés l'apparence de choux-fleurs, le produit contenant une comb son d'oxyde et de cyanure; dans ce cas, on dilue la liqueur ajoute du bleu de Prusse et on fait bouillir de nouveau, e détruit l'oxyde. Enfin, si les liqueurs filtrées sont colorée qui correspond à un excès de bleu de Prusse, elles retie au contraire du fer; on enlève ce dernier en maintenant la tion de cyanure en ébullition avec une petite quantité d'oxy mercure, et en filtrant ensuite.

Après décantation de l'eau mère, les cristaux de cyanu mercure sont égouttés, puis séchés à l'air entre deux feuil papier à filtrer.

H. — **Azotate de sous-oxyde de mercure.**

Equiv. : $AzHg^2O^6$ ou $AzO^5,Hg^2O = 262$. *F. atom.* : $(AzO^3)^2Hg^2$=

1137. *Synonymes* : Azotate de protoxyde de mercure, azotate mercureux *incolore*, cristallisant en *prismes rhomboïdaux obliques*, avec 2 équivalen $AzO^5,Hg^2O + 2\,HO$. — Légèrement *efflorescent*. — *Fusible* à 70°. — Se d dans l'eau employée en petite quantité; dédoublé par une plus forte propo même liquide, en acide libre et sel basique. — Réaction acide.

1138. Préparation. — Ce sel est le produit de l'action, à froid, de l'acide azotique sur un excès de mercure :

$$Hg^2 + 2\,AzO^5,HO = AzO^5,Hg^2O + AzO^4 + 2\,HO.$$

On verse dans un matras à fond plat 50 grammes de m et 75 grammes d'acide azotique dilué, de densité 1,26 (obt mélangeant 50 grammes d'acide ordinaire, de densité 1,38 25 grammes d'eau). Le métal s'attaque lentement par l'acid et se dissout. On abandonne la réaction à elle-même, en pl

l'eau froide le fond du matras, ou plus simplement en place dernier dans un lieu frais. Après deux ou trois jours, la ur est garnie de cristaux d'azotate de sous-oxyde de mer- On décante l'eau mère, on verse les cristaux sur un enton- on les laisse égoutter, et on déplace la liqueur qui les lle en versant à leur surface un peu d'eau additionnée d'un ième de son poids d'acide azotique. Les cristaux bien égout- ont ensuite conservés dans un flacon bouché, à l'abri de la re.

au mère renferme un mélange d'azotate mercureux et d'azo- mercurique.

contact trop prolongé du mercure avec la liqueur contenant istaux d'azotate neutre de sous-oxyde de mercure, détruit l. Ses cristaux disparaissent pour donner naissance à d'autres inaisons cristallisées, plus riches en oxyde de mercure, $AzO^5,Hg^2O) + Hg^2O,HO$ et surtout $3(AzO^5,Hg^2O) + 2(Hg^2O,HO)$ st le plus stable et le plus facile à obtenir. Il est donc néces- de décanter les premiers cristaux formés, dès que leur quan- esse de s'accroître.

I. — Azotate basique de sous-oxyde de mercure.

: $AzHg^4O^7$ ou $AzO^5,2Hg^2O = 470$. *F. atom.* : $Az^2O^5,2Hg^2O = 940$.

Synonymes : Azotate mercureux basique, turbith nitreux. — Sel *jaune citron*, allisant avec 1 équivalent d'eau, $AzO^5,2Hg^2O + HO$. — *Insoluble* dans l'eau.— *mposable* sans résidu par la chaleur.

40. Préparation. — L'azotate de sous-oxyde de mercure écompose au contact d'un grand excès d'eau. Il donne de le azotique qui reste dans la liqueur avec une portion du sel altéré, et de l'azotate basique insoluble. Pour préparer ce ier, on pulvérise finement 1 partie d'azotate neutre de sous- e de mercure (§ 1137), et on délaye la poudre dans un as avec 10 parties d'eau bouillante. On agite. Lorsque le ipité formé a pris une couleur jaune citron très vive, on e déposer et on lave le précipité à l'eau distillée froide, par ntation suivie de filtration; on recueille ensuite le produit e filtre, on le dessèche à l'air libre, en ayant soin de l'abriter lumière qui l'altère.

A l'ébullition prolongée, l'azotate basique de sous-oxyde
mercure se décompose lui-même, devient gris, et renferme fi
lement du métal réduit. L'acide azotique dilué le dissout en f
mant le sel neutre.

Les azotates mercureux cités plus haut comme renfermant
excès d'oxyde (§ 1138) conviennent mieux encore que le
neutre pour cette préparation.

J. — Sulfate basique d'oxyde de mercure.

Équiv. : SHg^3O^4 ou $SO^3,3HgO = 348$.

P. mol. : $S^2O^6,6HgO = 696 = SO^3,3HgO$.

1141. *Synonymes :* Turbith minéral. — Sel pulvérulent, *jaune-citron.* — *Den*
6,444. — *Solubilité :* 1 partie dans 2000 parties d'eau froide ; dans 900 pa
d'eau bouillante. — Rougit quand on le chauffe.

1142. Préparation. — Le sulfate basique d'oxyde de merc
prend naissance dans l'action d'un excès d'eau sur le sel neut
l'eau se chargeant de l'acide mis en liberté. La décomposit
s'effectue aussi longtemps que l'eau renferme moins de 67 gramm
d'acide sulfurique libre par litre. Inversement, le sulfate basi
est changé en sel neutre par l'eau acidulée dont la teneur
acide dépasse cette limite.

Le sulfate neutre d'oxyde de mercure constitue le résidu d
préparation de l'anhydride sulfureux par le mercure et l'a
sulfurique (§ 604). L'action de la chaleur doit avoir été prolon
suffisamment pour chasser l'acide en excès. La masse ainsi
séchée est cristalline et incolore.

Si l'on n'utilise pas l'anhydride sulfureux, on opère dans
capsule. En ajoutant au mélange de mercure (15 grammes)
d'acide sulfurique (20 grammes), de l'acide azotique par pe
portions, on supprime le dégagement de gaz sulfureux; celu
est oxydé et changé en acide sulfurique, tandis que l'acide
tique passe à l'état de vapeurs rutilantes qui s'échappent. C
addition d'un oxydant a l'avantage d'assurer la formation
sel d'oxyde de mercure non souillé de sous-oxyde.

Pour transformer le sulfate neutre en sous-sel, on le pulvé
finement, on le place dans un matras et on le délaye dans 15
son poids d'eau bouillante, en agitant énergiquement pour s

tière, qui est très dense. Le sel basique apparaît bien-
forme d'une poudre jaune. On le laisse déposer, puis
le liquide sur un filtre; on lave le produit à l'eau
4), on le recueille sur le filtre, on l'égoutte et on le
entre deux feuilles de papier à filtrer.

19.

ARGENT

Équiv. : Ag = 108 = *P. atom.*

lanc, légèrement jaunâtre, cristallisant dans le *système régulier*. —
17 à 10,54. — *Point de fusion* : 1000°. — Donnant des *vapeurs bleues* à
ure plus élevée. — *Chaleur spécifique* : 0,05701. — *Chaleur latente de*
7. — Très ductile et très malléable.

ARATION DE L'ARGENT PUR. — La réduction du chlorure d'ar-
que l'on peut obtenir dépourvu de métaux étrangers (§ 1153),
qui fournit le plus facilement de l'argent pur.
tion est effectuée souvent, par *voie sèche*, en chauffant 100 par-
re d'argent avec 70,4 parties de craie et 4,2 de charbon (Gay-
substances, très finement pulvérisées et intimement mélangées,
au rouge vif jusqu'à fusion de la masse. On agite plusieurs fois
uette de terre réfractaire ou même avec un tuyau de pipe, puis
pendant dix minutes en fusion tranquille, pour que le métal se
laisse refroidir, on brise le creuset et on sépare le culot métal-
orie calcaire. On termine en lavant le métal, d'abord à l'acide
dilué et chaud, puis à l'eau distillée. L'argent ainsi obtenu
laire un peu de carbone, ainsi que des traces de fer et d'alumi-
nt de la craie et surtout du creuset; il convient cependant pour
bre d'usages.

ut mieux faire réagir 10 parties de chlorure d'argent pur avec
carbonate de soude sec et 1 partie d'azotate de potasse (M. Stas).
porte au rouge vif un creuset de biscuit de porcelaine dans
ette ensuite, par petites portions, les réactifs exactement mélan-
on très vive se produit, de l'anhydride carbonique et de l'oxy-
ent, et l'argent se réduit :

$$AgCl + CO^2,NaO = Ag + NaCl + O + CO^2.$$

pour ajouter une nouvelle quantité de mélange dans le creuset
ence produite par l'addition précédente soit calmée. On maintient
sion tranquille pendant une demi-heure, en agitant à plusieurs

reprises; après dix minutes de repos, on verse, doucement et de très haut, la masse dans une terrine pleine d'eau. La scorie se dissout, tandis que l'argent se solidifie sous forme de grenaille. On lave celle-ci, comme il a été dit (§ 1144), d'abord à l'acide chlorhydrique dilué et chaud, puis à l'eau distillée, et on la sèche.

Lorsque le chlorure d'argent est humide, on le mélange préalablement au carbonate de soude, et on dessèche le tout dans une capsule de porcelaine. En remplaçant une partie du carbonate de soude par du carbonate de potasse pris en quantité équivalente, la scorie est plus fusible et se prête mieux à la réunion du métal.

La fragilité des creusets de biscuit pouvant entraîner la perte du produit quand on projette la masse froide dans ces vases rouges de feu, il est bon d'introduire le creuset de porcelaine dans un creuset de terre, et de garnir de sable sec l'espace compris entre eux. En saupoudrant de borax la surface du sable, celui-ci se trouve aggloméré par le sel fondu, et cesse de se répandre quand on incline les creusets.

Pour réduire le chlorure d'argent, on se contente souvent de le fondre avec son poids de potasse caustique.

L'argent, chimiquement pur, fondu au chalumeau d'émailleur dans une petite cavité pratiquée sur une plaque de dégourdi ou de terre de pipe, se maintient au rouge blanc avec une surface bien nette, sans taches ni colorations, au milieu d'une flamme incolore. Il suffit de 1/50 000 de fer, de cuivre ou de silicium pour qu'une tache déjà forte se montre et s'agite à sa surface.

1146. La réduction du chlorure d'argent peut encore être effectuée par *voie humide*. A cet effet, on recouvre le chlorure d'argent d'une couche d'eau aiguisée d'un dixième de son poids d'acide sulfurique, et on plonge dans le mélange du zinc pur, soit en lame, soit en grenaille. En quelques heures la réduction est terminée, l'hydrogène engendré par le zinc, qui se change en sulfate, ayant enlevé le chlore du chlorure d'argent pour faire de l'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent est alors remplacé par une mousse métallique grise, et le zinc a disparu. Si toutefois ce dernier subsistait en petite quantité, il serait nécessaire de décanter la liqueur et de la remplacer par de l'acide sulfurique dilué, qui dissoudrait le reste du zinc. On lave la mousse d'argent à l'eau distillée, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne troublent plus le chlorure de baryum, puis on l'égoutte et on la sèche. Le métal est d'ordinaire utilisé sous cette forme, mais on peut l'obtenir en lingot en le fondant avec une petite quantité de borax mélangé de la moitié de son poids d'azotate de potasse, puis en le coulant dans une lingotière; en le laissant refroidir dans le creuset, et en traitant ensuite par l'eau la masse que l'on

pôt métallique adhérent et miroitant qui, développé
e, transforme celui-ci en un miroir. Telle est la base
ure des glaces.
cteurs les plus avantageux sont l'aldéhyde, l'acide tar-
uelques matières sucrées, telles que le sucre interverti
de lait. Ce dernier conduit très facilement à un bon
ns une expérience de laboratoire, telle que l'argenture
n de verre.
nence par préparer une solution d'argent à réduire et
r sucrée réductrice.
ière exige quelques soins. On dissout 2,5 grammes
l'argent dans 50 grammes d'eau distillée. Dans la
n verse peu à peu de l'ammoniaque pure, en quantité
pour redissoudre exactement le précipité formé d'abord.
ensuite au mélange une solution de soude caustique
nsité 1,035, obtenue en dissolvant 5 grammes de soude
npte de chlorures) dans 112 grammes d'eau : on verse
la solution de soude refroidie, dans la liqueur d'argent,
constamment. Il se forme un abondant précipité brun.
avec précaution de l'ammoniaque pure au mélange,
dissolution du précipité, mais en évitant un excès no-
n, on étend d'eau pour faire 365 centimètres cubes de
n termine en versant goutte à goutte dans cette der-
solution diluée d'azotate d'argent, jusqu'à apparition
le très léger, mais permanent après agitation.
eur sucrée s'obtient en dissolvant 10 grammes de sucre

mouiller toute la surface intérieure du ballon et de son col avec le mélange acide, puis, après quelques instants de contact, on fait écouler l'acide ; on lave ensuite, soigneusement et un grand nombre de fois, à l'eau ordinaire d'abord, puis à l'eau distillée. Finalement on laisse égoutter le ballon renversé.

On mesure 350 centimètres cubes de la liqueur d'argent, et 50 centimètres cubes de la liqueur sucrée, on mélange les deux solutions et on introduit le tout dans le ballon à argenter, que l'on remplit jusque dans le col. Il ne reste plus qu'à immerger le ballon dans un bain-marie à 60° ou 70°, pour voir la liqueur se troubler et brunir. Un miroir métallique ne tarde pas à se déposer sur la paroi de verre ; lorsqu'il est suffisamment blanc et opaque, on décante le liquide et on lave intérieurement le ballon, à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée. On suspend enfin le vase renversé, pour le laisser sécher.

On peut chauffer directement le ballon sur un brûleur à gaz, mais dans ce cas il s'opère, sur certains points du verre plus fortement chauffés que les autres, un dépôt métallique trop rapidement formé pour être brillant.

A. — Azotate d'argent.

Équiv. : $AzAgO^6$ ou $AzO^5,AgO = 170 = AzAgO^3$.

1148. *Synonyme :* Nitrate d'argent. — *Sel incolore*, cristallisant anhydre en tables dérivées d'un *prisme rhomboïdal droit*, connu des alchimistes. — *Densité* : 4,358. — *Point de fusion* : 198°. — *Décomposable* au rouge. — *Solubilité* dans 100 parties d'eau : 121,9 parties à 0° ; 227,3 parties à 19° ; 1111 parties à 110°. Température d'ébullition de la solution saturée : 125°. — Non altéré par la lumière. — Neutre au tournesol. — *Caustique* et très toxique.

1149. Préparation par l'argent pur. — On chauffe doucement dans une capsule de porcelaine 2 parties d'argent pur grenaillé, avec 3 parties d'acide azotique (D=1,38) et 1 partie d'eau distillée. Le métal se dissout avec production de bioxyde d'azote :

$$3\,Ag + 4\,AzO^5,HO = AzO^2 + 3\,AzO^5,AgO + 4\,HO.$$

Le gaz dégagé dans l'atmosphère se change en vapeurs rutilantes ; aussi doit-on opérer sous une cheminée à tirage [illegible]. Quand la dissolution est complète, on laisse refroidir et l'azotate d'argent cristallise. On décante l'eau mère

ristaux sur un entonnoir, on les lave avec le moins possible
a froide, qui entraîne l'eau mère acide dont ils restent
lés, et on les sèche à l'étuve ou même à l'air libre.
eau mère évaporée fournit une nouvelle quantité de produit.
ur avoir de l'azotate d'argent privé de toute trace d'acide en
, on commence par évaporer la dissolution jusqu'à siccité,
chauffant plus fortement, on détermine la fusion du sel.
que la liquéfaction est produite, tout l'acide azotique en
a été chassé. On laisse refroidir, on reprend le sel par
de son poids d'eau bouillante, et on fait cristalliser ainsi
a été dit plus haut.
rsqu'on coule dans une lingotière le sel porté à la fusion
, il se solidifie par le refroidissement en une masse confusé-
cristalline, qui constitue l'*azotate d'argent fondu* ou *pierre
nale*. Le sel fondu contient toujours un peu d'azotite.

50. Préparation par un alliage d'argent et de cuivre.— alliages d'argent et de cuivre, l'argent monétaire par ple, peuvent servir à la préparation de l'azotate d'argent pt de cuivre. On dissout une pièce de monnaie dans l'acide ique dilué, on évapore à sec la liqueur, et on chauffe, dans petite capsule de porcelaine, le résidu bleu qu'on obtient et est un mélange d'azotates d'argent et de cuivre. La masse e en fusion. A une température un peu plus haute, l'azotate uivre se décompose avec une légère effervescence, en don- de l'oxyde de cuivre noir, de l'oxygène et des oxydes d'azote, is que l'azotate d'argent demeure encore inaltéré; on conti- à chauffer de même, mais non plus fortement, jusqu'à ce l'effervescence soit calmée. Une petite quantité du produit, evée au bout d'une baguette et mise en solution dans l'eau, ne une liqueur qui, après filtration, ne se colore plus en bleu un excès d'ammoniaque et par suite ne contient plus d'azo- de cuivre. Ce point atteint, on laisse refroidir, on traite la se par l'eau, qui dissout l'azotate d'argent, mais non l'oxyde de re, on filtre pour séparer ce dernier, on évapore la liqueur n la fait cristalliser comme il a été dit plus haut (Branden- g). L'oxyde de cuivre que l'on sépare ainsi est d'ordinaire char- d'argent, la décomposition d'une petite proportion d'azotate rgent s'effectuant toujours lorsqu'on cherche à éliminer tota-

lement le cuivre. Le point indispensable est de ne pas dépasser la température où commence la décomposition du sel de cuivre; un peu plus haut, le sel d'argent lui-même se détruit tout entier.

1151. Essai. — L'azotate d'argent pur donne une solution neutre au tournesol; celle-ci, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, débarrassée par filtration du chlorure d'argent formé, puis évaporée à sec, ne laisse aucun résidu.

B. — Chlorure d'argent.

Équiv. : AgCl = 143,5 = *F.atom.*

1152. *Sel blanc*, noircissant rapidement à la lumière, cristallisable en *octaèdres réguliers*. — *Densité* : 5,50. — *Point de fusion* : 260°; forme un liquide jaune, solidifiable par le refroidissement en une masse cornée. — *Insoluble* dans l'eau; soluble dans l'ammoniaque.

1153. Préparation. — A une solution limpide d'azotate d'argent, on ajoute de l'acide chlorhydrique pur jusqu'à ce que le mélange éclairci par le repos, après une agitation énergique, cesse de se troubler par une nouvelle affusion de réactif; on laisse déposer, on décante la liqueur claire et on lave le précipité avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que celle-ci cesse de devenir acide à son contact. On recueille alors le produit sur un filtre et on le sèche. Quand on veut éviter l'action de la lumière, qui colore très rapidement le chlorure en donnant naissance à du sous-chlorure, on opère dans un endroit éclairé par une bougie.

Si, au lieu d'azotate d'argent pur, on se sert d'alliage monétaire comme matière première, on dissout cet alliage dans l'acide azotique (§ 1149), on évapore la liqueur à sec et on fond la masse saline obtenue, pour décomposer les traces d'azotate de platine qu'elle contient parfois. On reprend le produit par 30 fois son poids d'eau et on filtre la liqueur. On étend un excès d'acide chlorhydrique de 2 ou 3 fois son poids d'eau et on verse dans cet acide la solution d'argent, en agitant vivement. Le chlorure d'argent insoluble se précipite, tandis que le cuivre, dont le chlorure est soluble dans l'eau, reste en dissolution. Si l'on verse au contraire l'acide dans la solution d'argent, le précipité retient les matières étrangères en plus grande proportion. Après une vive

tion, le chlorure d'argent caillebotté se sépare facilement; lave à l'eau distillée froide, par décantation et filtration, à ce que les liqueurs de lavage restent neutres.

ur l'avoir tout à fait pur, on le traite par l'eau régale, après cation. Par un contact de quelques heures, à une douce érature, toute trace de cuivre ou de fer se trouve mise en on. Un lavage à l'eau distillée, pratiqué jusqu'à neutralité, ne la liqueur qui a pris ces métaux en dissolution.

chlorure d'argent est réduit par l'hydrogène à chaud (§ 523), ême à froid et en présence de l'eau (§ 1146).

20.

OR

Équiv. : Au = 98,3. *P. atom.* : Au = 196,6.

A. — Chlorure d'or.

Équiv. : $Au^2Cl^3 = 303,1 = AuCl^3$.

Synonymes : Trichlorure d'or, perchlorure d'or, sesquichlorure d'or. — *Sel* allin, *jaune brun*, plus fortement coloré à chaud qu'à froid. — *Décomposable* la chaleur. — *Déliquescent*. — *Soluble* dans l'eau, l'alcool et l'éther.

5. Préparation. — On introduit dans un matras à fond plat de l'or en s laminées peu épaisses, et on verse sur le métal de l'eau régale (§ 679). auffe doucement; l'or se dissout. On verse le produit dans une capsule celaine et on évapore à siccité, puis on élève un peu la température hasser les dernières traces d'acide. Le chlorure d'or, sous la forme masse rouge, légèrement cristalline, constitue le résidu.

on chauffe trop fortement, vers 200°, le trichlorure d'or perd du chlore hange en protochlorure AuCl. Ce dernier est insoluble dans l'eau froide, au contact de ce liquide bouillant, il donne de l'or et du trichlorure d'or :

$$3AuCl = Au + Au^2Cl^3.$$

s donc que, par suite d'un chauffage trop énergique, le produit traité eau bouillante n'est pas entièrement soluble dans ce liquide, on filtre reprend par l'eau régale le résidu insoluble.

sque, au contraire, l'évaporation n'a pas été poussée assez loin, on t par refroidissement un corps de couleur plus claire, cristallisant ment en longs prismes quadrangulaires, déliquescent mais cependant

moins soluble dans l'eau que le chlorure d'or. C'est une combina chlorure d'or et d'acide chlorhydrique, $AuCl^3,HCl + 6HO$.

21.

PLATINE

Équiv. : Pt=99. *P. atom.* : Pt=198.

A. — Bichlorure de platine.

Équiv. : $PtCl^2$=160. *P. atom.* : $PtCl^4$=320.

1156. *Sel déliquescent*, rouge brun, cristallisant avec 8 équivalents d'e + 8 HO. — *Densité* : 2,431. — *Très soluble* dans l'eau, soluble dans l'alcool — Rougissant le tournesol bleu. — *Décomposable* par la chaleur.

1157. Préparation. — On chauffe doucement dans un matr mousse de platine et de l'acide azotique, en ajoutant de temps en liquide un peu d'acide chlorhydrique. Le métal se dissout lente évapore la liqueur dans une capsule de porcelaine, puis on surv résidu afin de chasser tout l'acide en excès. Après refroidissement duit de l'évaporation, qui est le bichlorure de platine, est introduit flacon que l'on tient bien fermé.

Si l'on élève la température jusque vers 200°, le bichlorure de pl du chlore et se change en protochlorure gris verdâtre, PtCl. Lorsqu' au contraire insuffisamment, le sel reste mélangé d'une combina forme avec l'acide chlorhydrique, $PtCl^2,HCl + 6HO$.

CHAPITRE III

COMPOSÉS ORGANIQUES

1.

CARBURES D'HYDROGÈNE

A. — Acétylène.

P. mol. : $C^4H^2 = 26 = 4$ vol. $= C^2H^2$.

yme : Protohydrure de carbone. — *Gaz incolore*, à odeur désagréable, r H. Davy en 1836, bien connu seulement depuis les travaux de M. Ber- *Densité* à 0° et sous la pression 0m,760 : 0,92 par rapport à l'air ; 13 par l'hydrogène. — *Solubilité :* 1 volume dans 1 volume d'eau ou de sulfure e, dans 4 volumes de chloroforme ou de benzine, dans 6 volumes solu ou d'acide acétique cristallisable.

Acétylure cuivreux. — Lorsque, dans un vase conte- acétylène, on verse quelques centimètres cubes de sous- de cuivre en solution ammoniacale (§ 1104), il se forme ement un beau composé rouge, désigné d'ordinaire om d'acétylure cuivreux. Ce corps est l'*oxychlorure de tyle :* $(C^4HCu^4)O,(C^4HCu^4)Cl$. Produit en présence d'am- en excès et lavé avec la dissolution aqueuse de ce il se transforme en *hydrate d'oxyde de cuprosacétyle* $),HO$, qui présente à peu près la même apparence. Ce rend naissance directement dans l'action de l'acétylène ctif cuivreux très riche en ammoniaque (M. Berthelot) :

$$u^2Cl + 2AzH^3 + H^2O^2 + C^4H^2 = (C^4HCu^4)O,HO + 2AzH^4Cl.$$

'on le traite par l'acide chlorhydrique, l'acétylure cui- détruit en donnant de l'acétylène libre et du sous-chlo- uivre (M. Berthelot) :

$$(C^4HCu^4)O,HO + 2HCl = C^4H^2 + 2Cu^2Cl + H^2O^2.$$

ensuite déposer une dernière fois, et on déca
bouillie rougeâtre et épaisse, formée ainsi pa
être employée directement à la préparation de

Pour la conserver, on bouche exactemen
plein d'eau et on le place dans un endroit o
provoquant la destruction du précipité. La con
tylure cuivreux ne peut se faire au contact d
dans lequel il s'est formé, celui-ci entraîn
rapide; le lavage préalable est donc indispens
met de garder le produit pendant longtemps.

L'acétylure cuivreux sec détone par le choc,
à partir de la température de 120°; il ne peu
danger. D'ailleurs il s'altèrerapidement.

Les caractères d'insolubilité et de coloratio
cuivreux rendent sa formation susceptible de
grande sensibilité la présence de l'acétylène
gazeux. C'est ainsi que, lorsqu'après avoir remp
(§ 413) un flacon d'un litre avec du gaz d'éclai
dans ce flacon quelques gouttes de réactif cuiv
qu'on répand sur le verre, ce réactif prend aussi
rouge très marquée, mettant en évidence les fa
tylène contenues d'ordinaire dans le gaz de houi

1160. Synthèse de l'acétylène. — Le carbone et l'h
directement, à la température élevée de l'arc électriq
l'acétylène (M. Berthelot).

rni d'eau. La seconde tubulure *b*, comme la première, est fermée
ıchon percé ; celui-ci est traversé par un tube de laiton *ee'*, qui livre
cilement à un crayon de charbon pour lumière électrique *tt'*, lequel
crayon *c* en ce qu'il est creusé suivant son axe d'un canal de 1 à
tres de diamètre, et constitue un véritable tube ; il est d'ailleurs

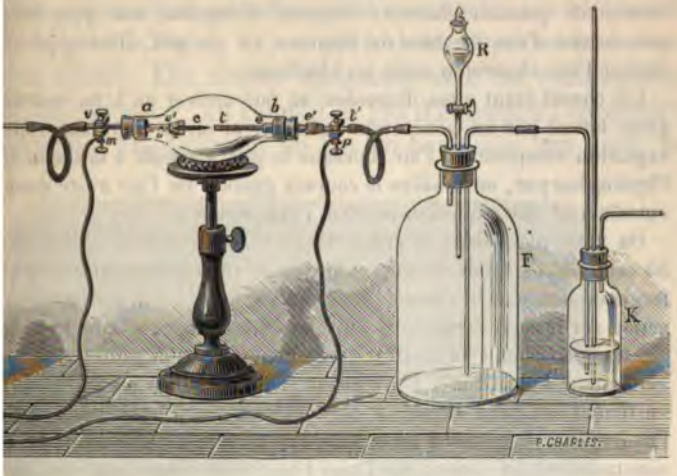


Fig. 299. — Synthèse de l'acétylène.

ɔe de laiton, en *e'*, par un caoutchouc qui recouvre d'une part l'extré-
ɔe métallique, et d'autre part le charbon ; enfin, ce dernier pénètre
à peu près jusqu'à la partie centrale. Avec cette disposition, l'hy-
ı pénètre en *o* par *vv'*, s'échappe en *tt'* par le tube de charbon ; en

Fig. 300. — Synthèse de l'acétylène (détail).

ıt l'extrémité *t'* de celui-ci dans l'orifice d'un tube de caout-
peut conduire le gaz sortant de l'œuf dans la seconde partie de
Celle-ci se compose de deux flacons F et K. Le plus grand F,
litres de capacité, est fermé par un bouchon portant trois tubes
l'un de ces tubes s'arrête dans le goulot et sert à l'arrivée du
ant de l'œuf, l'autre pénètre jusqu'au fond du flacon et est des-
rtie ; quant au troisième, c'est celui d'une ampoule à robinet R. Le
lacon est un laveur K ; il reçoit les gaz qui sortent du premier et
n peu d'eau. Les flacons laveurs L et K maintiennent une légère

pression dans l'appareil et empêchent ainsi une rentrée d'air qui serait dangereuse. Ils servent en même temps de guide pour régler la rapidité du courant d'hydrogène.

Sur le tube de charbon tt' et sur le tube de laiton vv', qui sont tous deux bons conducteurs de l'électricité, des pinces métalliques m et p, munies de vis de pression, fixent les extrémités des conducteurs soit d'une pile de Bunsen de quarante éléments disposés en tension, soit d'un accumulateur, soit encore d'une machine de Gramme, en un mot, d'un appareil propre à donner l'arc électrique entre les charbons.

Les choses étant ainsi disposées, on fait arriver en L un courant d'hydrogène, fourni par un générateur puissant, et on le maintient rapide jusqu'à expulsion complète de l'air. Lorsque le gaz, recueilli à la sortie de K, est de l'hydrogène pur, on modère le courant gazeux. De l'air resté dans l'appareil entraînerait une explosion pendant l'expérience.

On verse alors dans le grand flacon F, par l'ampoule à robinet R, 40 ou 50 centimètres cubes de sous-chlorure de cuivre ammoniacal (§ 1104), et on ferme de nouveau le robinet. On constate que le gaz qui traverse F est sans action sur le réactif cuivreux. Faisant alors glisser vv' dans le bouchon a, on amène le charbon c en contact avec le charbon tt', ce qui ferme le circuit du générateur d'électricité. L'arc électrique se produit aussitôt; on le maintient en tenant les deux charbons convenablement écartés. Dans ces conditions, l'hydrogène, pour sortir suivant tt', doit traverser l'arc électrique; il entraîne constamment au dehors de l'œuf l'acétylène formé par son union directe avec le charbon, et amène ce gaz dans le flacon F, au contact du réactif. Ce dernier donne naissance à de l'acétylure cuivreux d'un beau rouge, lequel se montre quelques secondes après l'établissement de l'arc électrique. Si l'on a pris soin d'agiter le flacon pour étendre le réactif sur les parois du flacon, celles-ci deviennent opaques et se colorent en rouge vif presque immédiatement. L'expérience est très brillante.

1161. Formation dans les combustions incomplètes. — L'acétylène est un produit constant des combustions incomplètes, c'est-à-dire des combustions opérées en présence d'une quantité d'oxygène insuffisante (M. Berthelot).

Quand, après avoir introduit dans une éprouvette à gaz (fig. 112, § 156) de 300 à 500 centimètres cubes, 6 ou 8 centimètres cubes d'éther ordinaire et un volume égal de réactif cuivreux ammoniacal, on approche d'un corps en combustion l'orifice de l'éprouvette tenue inclinée (fig. 301), la vapeur d'éther s'allume et brûle avec une flamme éclairante. Les parties intérieures de cette flamme, celles qui avoisinent l'orifice, étant insuffisamment alimentées d'oxygène, les gaz qu'elles produisent et qui rentrent partiellement dans l'éprouvette sont abondamment chargés d'acétylène; celui-ci précipite aussitôt en rouge

)latils. Elle réussit également avec les combustibles
és gazeux : on remplit de gaz d'éclairage l'éprouvette
ıle, en dirigeant de bas en haut vers son fond, au

)1. — Formation de l'acétylène par combustion incomplète.

tube de caoutchouc, un courant de ce gaz qui déplace
rme aussitôt avec la main l'orifice du vase; en évitant
e d'air, on introduit à l'aide d'une pipette un peu de
eux ammoniacal, avec lequel on mouille les parois;
ıvoir enlevé la main, on allume le gaz à l'ouverture
tte, ce qui détermine un dépôt immédiat et abondant

L'oxydabilité extrême du sous-chlorure de cuivre ammoniacal, et la l'action destructrice très rapide exercée par ce réactif oxydé sur l'a tylure cuivreux qu'il tient en suspension, exigent que les conditions dans l quelles se fait l'opération empêchent l'oxygène libre de se mélanger produits de la combustion incomplète. Ce but est facilement atteint a l'appareil suivant (M. Jungfleisch), qui permet de préparer l'acétylure vreux par la combustion incomplète du gaz de l'éclairage.

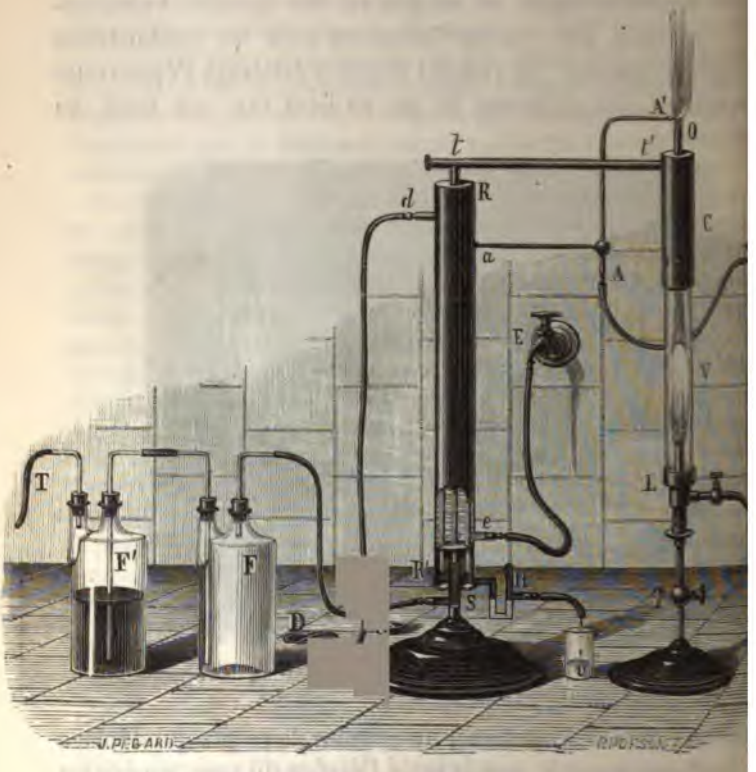


FIG. 302. — Appareil de M. Jungfleisch pour la préparation de l'acétylène.

Lorsqu'on fait brûler un jet d'air au sein d'une atmosphère de gaz d'é rage qui l'entoure de toutes parts, la combustion, qui s'effectue régulière à la surface de séparation des deux masses gazeuses, est incomplè ses produits, mélangés de gaz d'éclairage en excès, ne peuvent l'être d gène provenant de l'air. Tel est le principe appliqué.

L'appareil (fig. 302) se compose de deux parties : 1° un brûleur LV lequel s'accomplit la combustion incomplète ; 2° un ensemble de p CRR'FF', destinées à retirer l'acétylène des produits de cette combustio

La partie essentielle du brûleur est représentée en coupe sépar

03). Elle se compose d'un tube central MN, terminé inférieurement par
avertures multiples, qu'on peut fermer ou ouvrir au moyen d'une virole
e *oi*, percée d'une manière identique et recouvrant la partie perforée ; ce
sert à l'introduction de l'air, dont la virole *oi* permet de régler l'afflux.
térieur de MN, des cloisons métalliques verticales, non représentées
la figure, empêchent l'air de prendre un mouvement de rotation qui
irait une flamme agitée. Le gaz d'éclairage arrive en *g* dans une boîte
rique *gb*, disposée pour le répartir également sur le pourtour de
ce annulaire de sortie *rr'*. La gaine cylindrique du gaz combustible,
ppant de *rr'*, enveloppe ainsi complètement l'air qui arrive en N. Une
e *hh'* fixée au brûleur, supporte un verre à gaz cylindrique V (fig. 302),
centimètres de longueur, bien dressé à ses extrémités. Quelques gouttes
e versées dans la galerie, forment une fermeture
e, qu'il est indispensable d'établir entre elle et la
lu verre. C'est à l'intérieur de ce verre que s'effec-
combustion. Un pied à coulisse *p* permet d'abais-
d'élever facilement le brûleur.

FIG. 303.
Coupe du brûleur à acétylène.

seconde pièce métallique de l'appareil est destinée
eillir les gaz qui proviennent de la combustion et
'on aspire à l'aide d'une trompe. Elle est formée
ube vertical de laiton C, dans lequel peut pénétrer
bas la partie supérieure du verre V; pour assurer
meture, le verre s'y trouve inséré dans un espace an-
e, compris entre le tube enveloppant C et un autre de
re diamètre, fixé à celui-ci. Le tube C communique
haut, au moyen d'un conduit métallique *t't*, avec
frigérant en laiton RR', destiné à refroidir les
à condenser la vapeur d'eau qu'ils entraînent.
frigérant peut être à plusieurs tubes, comme celui que représente
re, afin de posséder une grande surface d'action, ou plus simplement
eul tube un peu large ; il est refroidi par un courant d'eau qui arrive en
'échappe en *d*D. Sa partie basse R' est formée par une chambre étanche
aquelle se rendent à la fois les liquides condensés et les gaz refroidis ;
yen d'une disposition convenable, les premiers s'écoulent en *v* par un
recourbé H, formant fermeture hydraulique pour les gaz, quand on a
oin en commençant de le garnir de quelques centimètres cubes d'eau,
que les seconds sont aspirés par un ajutage fixé au tube S qui supporte
rigérant.

O, au-dessus du brûleur par conséquent, est une petite cheminée mé-
e par laquelle s'échappent les gaz de la combustion, lorsque la trompe
nte, dont il sera parlé plus loin, ne fonctionne pas. Ces gaz sont mé-
ment combustibles et on doit les maintenir constamment allumés au
d'un petit brûleur à gaz A', alimenté en GA, et fixé en *a* sur l'une des
s froides de l'appareil.

r achever la disposition du système, on relie par un caoutchouc le tube S
série de deux ou trois flacons laveurs tels que F', contenant du réactif
eux ammoniacal. Pour amortir les chocs produits par le passage du gaz

Les choses étant ainsi disposées, avant de faire agir
mence par allumer le brûleur. Pour cela, abaissant cel
sible au moyen du pied mobile *p*, on enlève le verre, on
manière à ne laisser entrer que fort peu d'air, on fait ar
une petite quantité de gaz qu'on allume aussitôt, et on
la galerie huilée; soulevant alors l'appareil, on le réta
normale. Une flamme très faible se produit en N, à l'or
et le surplus du gaz vient s'échapper en O avec les produ
On allume A′, puis on augmente simultanément le gaz
leur L. Une flamme volumineuse se montre aussitôt en
tionner la trompe, de manière à produire en F′ un barbo
flamme diminue immédiatement en O, et il ne reste pl
leur. Le point essentiel est de maintenir à la surface de
une flamme régulière, bien nettement limitée, entourée d
d'éclairage, et ne laissant échapper aucune trace d'oxyg
produire en V une *flamme fermée*. La trompe fonctio
donne trop de gaz, la flamme intérieure diminue de hau
produite en O est éclairante; lorsque, au contraire, on
flamme intérieure s'allonge, s'ouvre vers le haut et devi
qu'il s'échappe en O des gaz non combustibles. La co
le gaz le plus riche en acétylène, s'obtient par quelques
sur les observations précédentes; elle correspond à la p
flamme pâle, teintée de pourpre, s'éteignant facilemen
la hauteur à quelques centimètres, la trompe étant
toutes. La flamme intérieure est alors enveloppée de ja
rement fuligineuse; le gaz qu'elle fournit contient envir
tylène. La production de l'appareil augmente jusqu'à
avec la rapidité de l'aspiration.

Il est nécessaire de maintenir en O une combustion c
caractères présentés par la flamme servent au réglage d
les gaz plus ou moins chargés d'azote de carbone et

acon, on rapproche les deux autres de l'appareil, et on le place à leur suite, après avoir recueilli son contenu et renouvelé le réactif. Lors de ces changements, on interrompt préalablement la communication avec la trompe pour éviter le passage de l'air dans le réactif; la combustion se fait alors en une longue flamme qui s'échappe en O. Si l'on a pris soin de ne pas déranger le réglage du brûleur, dès que le dernier laveur est remis en communication avec la trompe, il fonctionne comme précédemment.

Cet appareil, actionné par une trompe à grand débit, qu'il est facile de disposer soi-même (§ 448), permet d'obtenir en peu de temps des quantités considérables d'acétylure cuivreux. Ce dernier doit être manié à l'abri de l'air lavé comme il a été dit (§ 1159).

1163. Préparation du gaz acétylène. — La décomposition de l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique (§ 1159) s'effectue dans un ballon ou dans

Fig. 304. — Préparation de l'acétylène gazeux.

un matras à fond plat B (fig. 304), muni d'un tube à entonnoir *e* et d'un tube à dégagement. Ce dernier conduira le gaz produit en B dans un petit flacon laveur L, contenant de l'eau alcalinisée par la potasse; ce liquide sera pris en petite quantité, l'acétylène y étant notablement soluble, mais il suffira cependant à retenir l'acide chlorhydrique entraîné. Le laveur L sera muni d'un tube à dégagement *mn* dirigeant le gaz sur la cuve à mercure H. La forme que possède l'acétylure fait donner au vase B, où on le décompose, un volume considérable par rapport à celui du gaz à obtenir.

On introduit dans le ballon ou le matras, jusqu'à la moitié de son volume environ, une bouillie épaisse d'acétylure cuivreux lavé, on bouche l'appareil et on verse par le tube à entonnoir *e* un volume moitié moindre d'acide chlorhydrique. La réaction commence dès la température ordinaire; elle peut même s'effectuer trop brusquement si l'on agite vivement le mélange;

quand on se contente de chauffer, elle s'établit régulièrement et le gaz peut être recueilli à la manière ordinaire.

Pour éviter de perdre les premières portions d'acétylène qui entraînent l'air, on expulse quelquefois celui-ci de l'appareil par un courant de gaz carbonique; ce gaz est amené par le tube à entonnoir, avant qu'on ne fasse intervenir l'acide. On agite ensuite avec de la potasse le mélange gazeux recueilli, et on isole l'acétylène qu'il contient.

L'acétylène brûle à l'air avec une flamme très fuligineuse.

B. — Éthylène.

P. mol. : $C^4H^4 = 28 = 4$ vol. $= C^2H^4$.

1164. *Synonymes :* Bi-hydrure de carbone, gaz oléfiant, hydrogène bicarboné, diméthylène. — *Gaz* découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais : Deimann, Van Troostwyk, Bondt et Lauwerenburgh. — *Incolore*, à odeur de marée, combustible avec une flamme éclairante et légèrement fuligineuse. — *Densité* à 0° et à la pression 0m,760 : 0,9784 par rapport à l'air; 14 par rapport à l'hydrogène. — *Liquéfié* à −1° sous la pression de 42,5 atmosphères. — *Solubilité* très faible dans l'eau, plus considérable dans l'alcool et dans l'éther.

1165. Préparation. — La réaction au moyen de laquelle on obtient d'ordinaire l'éthylène est la décomposition de l'acide éthyl-sulfurique par la chaleur :

$$C^4H^4,S^2H^2O^8 = C^4H^4 + S^2H^2O^8.$$

En fait, on n'isole pas l'acide éthyl-sulfurique pour le décomposer ensuite, mais on le remplace par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui lui donne naissance :

$$C^4H^6O^2 + S^2H^2O^8 = C^4H^4,S^2H^2O^8 + H^2O^2.$$

L'appareil (fig. 305) se compose d'un ballon B d'un demi-litre, portant un tube de sûreté vertical *e* et un tube à dégagement *d*. Ce dernier conduira le gaz produit dans deux flacons laveurs contenant, le premier L une solution diluée de soude caustique, le second L′ de l'acide sulfurique concentré. Le gaz qui s'échappe du dernier est conduit par un tube recourbé *t*, soit sur une cuve à eau E, soit sur une cuve à mercure.

On verse dans le ballon 50 centimètres cubes d'alcool fort, puis on ajoute peu à peu, et en agitant constamment, 100 centimètres cubes d'acide sulfurique. Après avoir disposé le ballon sur un fourneau, on le chauffe. A haute température, la combinaison de

l'alcool et de l'acide s'effectue assez rapidement, mais, entre 165° et 170°, le produit de la réaction, l'acide éthyl-sulfurique, se détruit et l'éthylène se dégage. Le plus souvent, surtout si les deux réactifs n'ont pas été pris aussi dépourvus d'eau que possible, la masse mousse abondamment et peut même s'échapper du ballon. Dans les opérations en petit, on empêche partiellement cet accident en incorporant dans le liquide une quantité de sable siliceux (grès), suffisante pour le transformer en une bouillie fluide. Pour la même raison, l'opération doit, dans tous les cas, être menée lentement.

La réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool ne donne pas

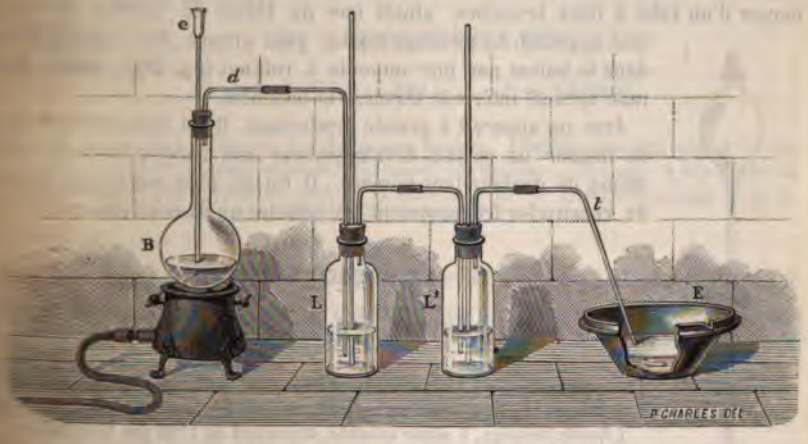


Fig. 305. — Préparation de l'éthylène.

seulement de l'acide éthyl-sulfurique, elle engendre en même temps de l'éther ordinaire (voy. ce mot). Les vapeurs de ce dernier sont entraînées par le gaz, mais elles se dissolvent en L' dans l'acide sulfurique concentré. En outre, une destruction profonde d'une certaine proportion de la matière organique engendre du charbon qui, avec l'acide sulfurique concentré, donne des gaz sulfureux et carbonique (§ 605) ; ces derniers se trouvent absorbés en L par la potasse.

1166. Appliqué à la préparation de quantités d'éthylène un peu importantes, le mode opératoire précédent n'a qu'un rendement fort médiocre. Il est alors préférable de n'introduire le mélange dans le ballon qu'au fur et à mesure de sa destruction (MM. Erlenmeyer et Bunte).

Dans un ballon de 2 à 3 litres, on mélange 25 grammes d'alco 150 grammes d'acide sulfurique concentré; la masse liquide recouv ment le fond du ballon. On adapte au bouchon un tube à entonnoir pl par le bas dans le liquide et un tube à dégagement. Le ballon étan sur un bain de sable, on le chauffe doucement et le dégagement d commence bientôt. On laisse alors tomber goutte à goutte, dans l'e du tube de sûreté, un mélange de 1 partie d'alcool avec 2 parties d'ac rique concentré. Le mélange a été préparé à l'avance et placé dans à tubulure inférieure munie d'un robinet; ce flacon est maintenu position telle que le liquide, en s'écoulant du robinet, tombe dans l'e On règle la rapidité du dégagement en chauffant plus ou moins, et lérant ou retardant l'arrivée du liquide. On ne doit pas oublier c que la proportion du gaz sulfureux formé augmente avec la ra dégagement; il est donc préférable d'accoupler deux appareils sembl moyen d'un tube à trois branches, plutôt que de forcer la mar seul appareil. Le mélange liquide peut encore être dans le ballon par une ampoule à robinet (fig. 306) tube vertical inférieur traverse le bouchon.

Fig. 306. Ampoule à robinet.

Avec un appareil à grande production, il est indis de donner un certain développement aux flacons l même de doubler leur nombre. Il est de plus indis de renouveler fréquemment les liquides qu'ils contie

I. — CHLORURE D'ÉTHYLÈNE

P. mol. : $C^4H^4Cl^2 = 99 = 4$ vol. $= C^2H^4Cl^2$.

1167. *Synonymes :* Liqueur des Hollandais, huile des H éther dichlorhydrique du glycol, dichlorhydrine glyc *Liquide* incolore, à odeur éthérée, découvert en 1795 par Van Troostwyk, Bondt et Lauwerenburgh. — *Densité* à 0°. — *Point d'ébullition :* 85°. — *Insoluble* dans l'eau dans l'alcool et dans l'éther.

1168. Formation. — Le chlore et l'éthy combinent directement, à volumes égaux et température ordinaire, pour former le c d'éthylène :

$$C^4H^4 + Cl^2 = C^4H^4Cl^2.$$
4 vol. 4 vol. 4 vol.

Lorsqu'on achève rapidement de remplir de chlore, sur à eau, une éprouvette garnie de la moitié de son volume lène et qu'on l'abandonne ensuite sur la cuve, on consta la surface de séparation des deux gaz, qui ne se faiblement à cause de la différence considérable

densités, l'atmosphère se trouble d'abord, puis des gouttes huileuses se déposent sur les parois de l'éprouvette. En même temps, le niveau de l'eau s'élève à l'intérieur, montrant ainsi que le volume des gaz diminue par suite de la réaction accomplie. On constate en outre que le vase s'échauffe au voisinage du lieu où opère la combinaison. Finalement tout le gaz disparaît et des gouttelettes de chlorure d'éthylène tombent au fond de l'eau. La réaction marche d'autant plus rapidement que la lumière est plus vive. Si l'on a pris soin d'agiter l'éprouvette pour mélanger les deux gaz au commencement de l'expérience, le phénomène devient beaucoup plus rapide, mais l'expérience perd de sa netteté pour l'observateur.

II. — BROMURE D'ÉTHYLÈNE

P. mol. : $C^4H^4Br^2 = 188 = 4$ vol. $= G^2H^4Br^2$.

Synonymes : Liqueur des Hollandais bromée, dibromhydrine du glycol. — *Liquide incolore*, à odeur éthérée, découvert par Balard. — *Densité :* 2,163 à 21°. — *Solidifiable* par le froid en cristaux fusibles à + 13°. — *Point d'ébullition :* 131°,5 *Insoluble* dans l'eau ; *soluble* dans l'alcool et dans l'éther.

170. Formation. — Dans un petit tube, coupé sur un tube à gaz ordinaire, de 4 ou 5 centimètres de longueur et fermé par un bout à la lampe d'émailleur, on introduit du brome jusqu'à le remplir. Pour que l'opérateur ne soit pas incommodé, le remplissage se fait en plein air et le tube est ensuite plongé verticalement dans un verre à pied contenant de l'eau : à cause de sa grande densité, le métalloïde reste dans le tube ouvert, mais l'eau qui le recouvre empêche sa vaporisation dans l'atmosphère. On transporte sur la cuve à eau ou sur une terrine pleine d'eau, un flacon de 1/2 litre, rempli d'éthylène et bouché. Plongeant le fond du flacon dans l'eau, on écarte le bouchon, puis, en opérant dans le liquide de la cuve, on fait passer le tube plein de brome dans le flacon que l'on bouche aussitôt. On agite le flacon, le brome se répand et émet des vapeurs qui rougissent l'atmosphère intérieure ; mais bientôt, sous l'influence de la lumière, la coloration disparaît, la vapeur de brome se combinant à l'éthylène pour former du bromure d'éthylène incolore. Si l'on agite de nouveau, une nouvelle quantité de brome entre en vapeur, puis disparaît comme la première, et ainsi de suite. Quand l'éthylène est en excès, la décoloration est finalement complète et des gouttes hui-

leuses de bromure d'éthylène ont remplacé le brome. En so
le bouchon, le goulot étant plongé dans l'eau, on voit ce
se précipiter dans le flacon et le remplir, ce qui mont
l'éthylène a disparu.

1171. Préparation. — On place 20 grammes de br
10 grammes d'eau dans un flacon de 150 centimètres
puis, au moyen d'un tube recourbé plongeant jusqu'au f
fait arriver dans le brome un courant d'éthylène. Le
absorbé et le liquide s'échauffe. L'eau ajoutée sert uniqu
empêcher une trop grande déperdition du brome par v
tion. Si le courant gazeux est prolongé pendant un tem
sant, tout le brome disparaît et l'eau surnage un liquide
dense et incolore, qui est le bromure d'éthylène. On lav
duit à l'eau, on sépare cette dernière par décantation,
introduit dans le flacon quelques fragments de chlo
calcium fondu qui s'emparent de l'eau restante. Enfin,
le liquide et on le purifie par distillation dans un très pe
reil (§ 224, fig. 140). Pour éviter l'action désagréable des
de brome, qui sont entraînées dans l'atmosphère par le
gazeux, surtout lorsqu'on n'a pas eu soin de laisser so
de l'appareil à éthylène avant de diriger le gaz dans le
on peut munir le flacon d'un bouchon à deux ouvertu
versées, l'une par le tube qui amène le gaz, l'autre par u
dégagement conduisant dans une cheminée les produits é
à la réaction, ou mieux encore les dirigeant dans un flaco
où se trouve de l'eau chargée de potasse.

1172. La préparation de quantités plus importantes exige quelq
cautions spéciales, aussi a-t-on indiqué dans ce but l'emploi d'
particuliers. La disposition suivante, qui est fort simple, fonction
manière satisfaisante. On introduit 1 kilogramme de brome dan
con de 5 à 6 litres de capacité, et on fait arriver dans le liquide
rant rapide d'éthylène, tel que celui que l'on produit en accoupl
des appareils décrits plus haut (§ 1166). Le tube adducteur de l'
plonge de 2 centimètres environ dans le brome. Un tube abducteur
bouchon du flacon, emmène dans un flacon de Woulf, chargé de le
potasse diluée, le gaz entraînant de la vapeur de brome. La réactio
geant de la chaleur, le grand flacon est maintenu froid par un courat
qui s'étale à sa surface; cette réfrigération est utile pour éviter une tr
déperdition de brome; elle doit cependant être limitée, l'absorption

faisant qu'avec lenteur à froid. Il est nécessaire, d'ailleurs, que le flacon posé à une lumière vive. Le brome étant plus dense que le bromure ène, il faut agiter de temps en temps pour ramener du brome à la du mélange ; une agitation plus fréquente est surtout indispensable à l'opération, pour augmenter la surface d'action du liquide, alors que ier est appauvri en brome. Cette dernière pratique permet de déco- omplètement le bromure d'éthylène en le mettant en contact avec un le gaz hydrocarboné.

disposition avantageuse consiste à relier le tube adducteur de l'éthylène appareil producteur, par un tube de caoutchouc de quelques décimètres gueur ; il est alors possible, en enfonçant plus ou moins le tube de dans le brome, d'augmenter ou de diminuer l'entraînement de ce der- ans l'atmosphère du flacon.

termine en rectifiant le produit dans un appareil distillatoire muni d'un omètre (§ 235, fig. 144), et en recueillant ce qui passe entre 130° et 132°. stallisation par refroidissement, pratiquée en entourant de glace le flacon enferme le bromure d'éthylène, permet ensuite d'arriver à une purifi- n complète ; mais il est souvent nécessaire, pour la pratiquer, de se r à l'abri de la surfusion, en additionnant le liquide refroidi d'une trace romure d'éthylène préalablement solidifié dans un mélange réfrigérant.

C. — Formène.

P. mol. : $C^2H^4 = 16 = 4$ vol. $= GH^4$.

Synonymes : Hydrogène protocarboné, quadri-hydrure de carbone, hydrure de hyle, méthane, gaz des marais. — *Gaz* incolore, faiblement odorant, découvert Volta en 1778. — *Densité* à 0° et sous la pression 0m,760 : 0,5566 par rapport à ; 8 par rapport à l'hydrogène. — *Solubilité* : 5,4 volumes dans 100 volumes au, à 0° et à la pression 0m,760 ; 1 volume dans 2 volumes d'alcool absolu. — ue s hydrogéné des carbures connus. — *Combustible* avec une flamme pâle.

74. Préparation. — A la température rouge, l'acide acé- se décompose en formène et gaz carbonique :

$$C^4H^4O^4 = C^2H^4 + C^2O^4.$$

ne décomposition semblable s'opère lorsqu'on calcine les tes alcalins en présence des hydrates alcalins (Persoz),

$$C^4H^3NaO^4 + NaHO^2 = C^2H^4 + C^2Na^2O^6,$$

dans ce cas, le formène se dégage seul, le gaz carbonique retenu par les alcalis en présence. Telle est la réaction uti- pour la préparation du formène.

Les hydrates de potasse ou de soude étant fusibles à une température relativement basse et attaquant rapidement le verre dès qu'ils sont fondus, leur emploi dans les réactions pratiquées au voisinage du rouge présente de nombreux inconvénients et entraîne la rupture des cornues. On peut tourner la difficulté en mélangeant les hydrates alcalins avec une fois et demie leur poids de chaux pulvérisée ; celle-ci, sans intervenir dans la réaction, absorbe l'hydrate alcalin et forme avec lui une masse non liquéfiable (Dumas). Pour opérer ainsi, on prend 8 parties d'acétate de soude cristallisé (ou mieux 5 parties du même sel parfaitement sec) 8 parties de soude caustique et 12 parties de chaux vive. Mais il est préférable de remplacer le mélange de chaux et d'hydrate alcalin par de la chaux sodée (1) ; on fait alors réagir 1 partie d'acétate sec sur 2 parties de chaux sodée.

L'appareil (fig. 307) se compose ordinairement d'une cornue C de 150 centimètres cubes, en verre peu fusible, que l'on fait suivre d'un premier flacon laveur E, contenant de l'eau, et d'un second F renfermant de l'acide sulfurique concentré ; les lavages peuvent d'ailleurs être supprimés s'il n'est pas utile d'avoir du gaz tout à fait pur. Un tube à dégagement *t* conduit le gaz sur la cuve à eau R. La cornue de verre devant être chauffée fortement, il n'est pas inutile de la luter (§ 249) ; pour éviter les accidents résultant de sa destruction, on la remplace souvent par une cornue de grès.

On introduit dans la cornue un mélange intime de 30 grammes d'acétate de soude fondu et de 60 grammes de chaux sodée, puis on chauffe un peu au-dessous du rouge sombre. L'acide sulfu-

(1) La *chaux sodée* se prépare en éteignant (§ 902) 2 parties de chaux vive, et en mélangeant dans une marmite de fonte l'hydrate pulvérulent obtenu avec 1 partie d'hydrate de soude ; celui-ci a été préalablement dissous dans une quantité d'eau suffisante pour que la liqueur forme avec la chaux une bouillie homogène. On peut employer à cet effet les lessives de soude du commerce, prises en quantités correspondantes, soit 228 grammes de lessive des savonniers (D = 1,332 ou 36° Baumé) pour 100 grammes de chaux vive, soit encore 170 grammes de lessive de soude à 45° Baumé (D = 1,450) pour 100 grammes de chaux vive. En agitant constamment avec une spatule de fer, on évapore rapidement la masse jusqu'à ce qu'elle soit devenue solide. On l'introduit alors dans un creuset et on la chauffe au rouge sombre pendant quelques minutes, pour chasser les dernières traces d'humidité. On concasse le produit refroidi et on le passe à travers plusieurs cribles métalliques, afin d'avoir de la chaux sodée granulée de diverses grosseurs. Cette dernière opération doit être faite en peu de temps, pour éviter l'action de l'humidité et même du gaz carbonique de l'atmosphère.

La *chaux potassée* se prépare de la même manière. Elle est plus hygroscopique.

ırrête diverses matières organiques engendrées en même que le formène.

Propriétés. — Le formène, carbure saturé, ne s'unit directement à utre corps. Par exemple, lorsqu'on le met en contact avec le brome, ant comme il a été dit pour l'éthylène (§ 1170), on constate qu'il n'y a rption. A la lumière, les deux corps réagissent, mais non par com- directe (§ 1177).

mène brûle avec une flamme pâle, non éclairante, en donnant de la l'eau et du gaz carbonique, qui trouble l'eau de chaux. Mélangé dans ouvette résistante avec 2 fois son volume d'oxygène ou avec 10 fois

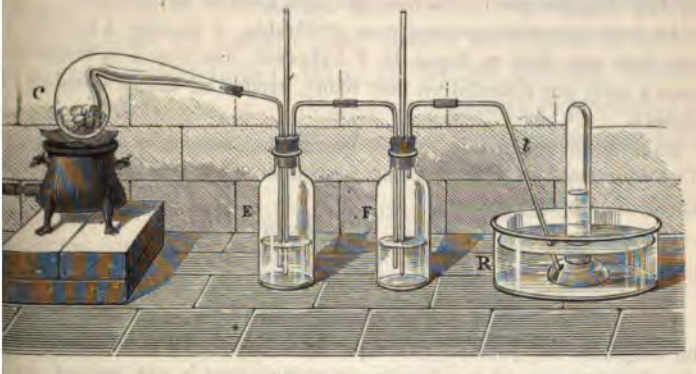


Fig. 307. — Préparation du formène.

ume d'air, et enflammé, il brûle en produisant une explosion énergique. ible densité du formène permet de répéter avec lui la plupart des nces que l'on pratique pour montrer la légèreté de l'hydrogène par à l'air (§ 518 et 519).

I. — FORMÈNE MONOCHLORÉ

P. mol. : $C^2H^3Cl = 50,5 = 4$ *vol.* $= CH^3Cl$.

nonymes : Éther méthyl-chlorhydrique, chlorure de méthyle, chlorhydrate thylène. — *Gaz* incolore, à odeur éthérée, neutre au tournesol, découvert 5 par MM. Dumas et Péligot. — *Densité* à 0° et sous la pression $0^m,760$: — *Liquéfié*, il forme un liquide mobile, bouillant à — 23° sous la pression le. — *Solubilité* sous la pression $0^m,760$ et à 16° : 2,8 volumes dans 1 volume 40 volumes dans 1 volume d'acide acétique cristallisable; 35 volumes dans ne d'alcool absolu.— *Combustible* avec flamme éclairante, bordée de vert.— ction immédiate sur l'azotate d'argent.

Production par le formène et le chlore. — Si l'on mélange à égaux le formène et le chlore, en opérant à l'abri d'une lumière

vive, puis qu'on vienne à exposer brusquement la masse gazeuse à
directe des rayons solaires, les deux corps réagissent instantanémen
duisant une explosion. La réaction peut être modérée de diverses

La première manière consiste à fixer l'un sur l'autre, à l'aide d'un
de caoutchouc, les goulots ouverts de deux flacons de même volume,
placé en bas contenant du chlore, l'autre étant rempli de formène
lange des gaz ne peut se faire que lentement, à cause de l'étroi
ouvertures de communication, et la réaction ne s'accomplit dès lors
à peu, lorsqu'on expose les flacons à la lumière directe (Dumas).

Dans un deuxième procédé, on additionne le mélange gazeux
inerte, tel que le gaz carbonique, de manière à tripler ou quadr
volume, puis on expose au soleil; le corps inerte absorbe pour s'éch
chaleur dégagée par la réaction, qui perd ainsi de son énergie.

Un troisième mode opératoire est préférable, il consiste à faire le
des deux gaz dans un flacon et à l'exposer, non pas à la lumière
mais à celle que réfléchit un mur blanc, exposé lui-même au soleil
thelot).

Dans les conditions indiquées, la réaction accomplie est la sub
d'un équivalent de chlore à un équivalent d'hydrogène, lequel f
l'acide chlorhydrique :

$$\underset{4\text{ vol.}}{C^2H^4} + \underset{4\text{ vol.}}{Cl^2} = \underset{4\text{ vol.}}{C^4H^3Cl} + \underset{4\text{ vol.}}{HCl}.$$

On ouvre l'appareil sur la cuve à mercure, on introduit dans
un fragment de potasse caustique humecté d'eau, pour absorbe
chlorhydrique et s'il y a lieu le gaz carbonique; le gaz restant est
mène monochloré. Ce dernier est, il est vrai, toujours plus ou moins
de produits de substitution plus avancée, surtout quand on a employ
mier moyen indiqué; mais il peut être purifié en profitant de sa
dans l'acide acétique froid, ce dissolvant l'abandonnant ensuite, q
chauffe la solution au voisinage de l'ébullition.

1178. Préparation par l'alcool méthylique. — Le f
monochloré, étant identique avec l'éther chlorhydrique de l
méthylique, résulte de l'action de l'acide chlorhydrique
alcool (MM. Dumas et Péligot) :

$$C^2H^4O^2 + HCl = C^2H^3Cl + H^2O^2.$$

La réaction peut être réalisée directement, en chauffa
l'alcool méthylique préalablement saturé de gaz chlorhydr
mais on préfère généralement dégager le gaz chlorhydriq
sein même de la liqueur alcoolique chauffée.

On opère dans un ballon B (fig. 304, § 1163) de 500 cen
tres cubes, muni d'un tube de sûreté droit à entonnoir e,

d'un tube à dégagement; on y introduit 60 grammes de sel
n décrépité. Au tube à dégagement, on fixe par un caout-
c le tube adducteur d'un flacon laveur L, contenant une
tion de potasse diluée, destinée à arrêter l'acide chlorhy-
ue entraîné. L'appareil se termine par un tube à dégagement
conduisant le gaz dans une éprouvette E retournée sur la cuve
rcure H. On fait un mélange de 30 grammes d'alcool méthy-
avec 90 grammes d'acide sulfurique concentré, en versant
à peu le second liquide dans le premier maintenu agité;
s refroidissement, on introduit, par le tube à entonnoir, le
uit dans le ballon. On chauffe doucement. L'acide sulfurique
ue le chlorure de sodium pour donner du sulfate de soude
e l'acide chlorhydrique (§ 666); ce dernier éthérifie l'alcool
ylique en présence, et le dégagement gazeux se produit. On
e perdre les premières portions du gaz; elles entraînent l'air
garnissait l'appareil.

inconvénient de cette méthode, qui est cependant la plus
e, est de fournir un gaz fortement mélangé d'*éther méthyli-*
ou *oxyde de méthyle* $C^2H^2(C^2H^4O^2)$, lequel résulte de l'action
acide sulfurique sur l'alcool méthylique.

9. Pour obtenir en abondance le gaz pur, il vaut mieux faire agir le
hlorhydrique sec sur l'alcool méthylique, en présence du chlorure de
(M. Groves). Dans un ballon, on fait une dissolution avec 1 partie de
ure de zinc fondu et 2 parties d'alcool méthylique concentré; la tempé-
s'élève beaucoup et de l'oxychlorure de zinc insoluble (§ 956) rend le
ge laiteux. Le ballon étant installé sur un fourneau, on le met en com-
ation avec un réfrigérant disposé à reflux et, par un tube de verre
eant jusqu'au fond du liquide, on fait arriver dans celui-ci chauffé à
lition un courant de gaz chlorhydrique sec (§ 666). L'oxychlorure se
t et la liqueur devenue limpide, absorbe abondamment le gaz. Bientôt
éther méthyl-chlorhydrique se dégage, en proportion correspondante
du gaz chlorhydrique qui pénètre dans le liquide. L'éther en traver-
e réfrigérant pour s'échapper, abandonne les vapeurs d'alcool qu'il
ne. On le lave à l'eau, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium.

0. Liquéfaction. — Le gaz préparé par les méthodes précédentes se li-
lorsqu'on le refroidit à l'aide d'un mélange réfrigérant énergique
rthelot). Il doit, au préalable, être exactement desséché.

s ce but, il est nécessaire de modifier l'appareil (fig. 308). A la suite
lacon laveur à potasse L, on dispose une colonne à dessécher E, remplie
lorure de calcium sec, laquelle est elle-même suivie d'un appareil à

condensation, où le gaz traverse un tube ABCD muni d'un ajutage ment *np* (voy. aussi § 145, fig. 83). La réfrigération est obtenue a d'un mélange de glace pilée et de chlorure de calcium cristallisé (§ l'on place dans la cloche à douille V.

Le gaz se dessèche dans la colonne, sur le chlorure de calcium refroidit et se liquéfie dans le tube en U; le liquide produit s'écoule da *m*, qui est lui-même entouré du même mélange réfrigérant, et dont le préalablement étiré à la lampe. Lorsque ce dernier vase est garni d'une suffisante de produit, on le sépare du tube *np* et, sans le sortir du réfrigérant, on le scelle à la lampe dans sa partie étranglée. S'il a

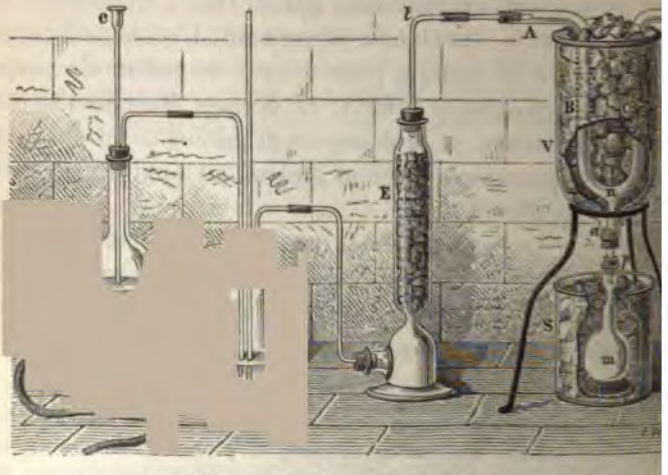


FIG. 308. — Liquéfaction du formène monochloré.

suffisamment résistant, le formène monochloré liquide s'y conserv niment aux températures ordinaires; les ballons épais, qui servent mesure de la densité des vapeurs, conviennent particulièrement.

Le commerce fournit de l'éther méthyl-chlorhydrique liquide, qui de la décomposition du chlorhydrate de triméthylamine, obtenu par la calcination en vases clos des vinasses de betterave et absorpti l'acide chlorhydrique, des gaz alcalins dégagés (M. C. Vincent). Le liquéfié dans l'industrie par simple compression au moyen de pom a dit plus haut (§ 149 et § 150) l'emploi de ce corps dans les labor comme agent de réfrigération, ainsi que la nature des appareils mettent de le conserver ou de l'utiliser.

II. — FORMÈNE TRICHLORÉ OU CHLOROFORME

P. mol. : $C^2HCl^3 = 119,5 = 4$ vol. $= CHCl^3$.

1881. *Synonymes :* Éther méthyl-chlorhydrique bichloré,

loré. — *Liquide incolore*, à odeur pénétrante, découvert presque simultanément 1831, par Soubeiran, par Liebig et par Samuel Guthrie. — *Densité :* 1,491 à °. — *Point d'ébullition :* 60°,8. — *Densité de vapeur* rapportée à l'air : 4,199. — *lubilité* presque nulle dans l'eau ; très grande dans l'alcool et dans l'éther. — *esthésique.* — A 20°, 1 litre d'air saturé de sa vapeur en contient un peu plus de gramme ; près de 2 grammes à 30°. — Difficilement combustible à l'air.

82. PRODUCTION PAR LE FORMÈNE ET LE CHLORE. — Un mélange de 1 vo- de formène avec 3 volumes de chlore et 4 ou 5 volumes d'un gaz inerte, ue l'anhydride carbonique, réagit au soleil en donnant du chloroforme e l'acide chlorhydrique :

$$C^2H^4 + 3\,Cl^2 = C^2HCl^3 + 3\,HCl.$$
4 vol. 12 vol. 4 vol. 12 vol.

xpérience se fait de la même manière que pour obtenir le formène mo- loré (1177).

183. PRÉPARATION. — Le chloroforme s'obtient dans l'indus- en faisant réagir le chlorure de chaux sur l'alcool (Soubeiran). e fabrication peut être reproduite dans les laboratoires de la ière suivante :

n prend une cornue tubulée de 2 litres, faisant partie d'un reil distillatoire (§ 224, fig. 140), dont le réfrigérant est un n tubulé entouré d'eau bien froide. On éteint 30 grammes de x vive (§ 902) ; on introduit l'hydrate dans un mortier 60 grammes de chlorure de chaux, puis en triturant avec le , on ajoute peu à peu 250 grammes d'eau, et on fait une llie homogène qu'on verse dans la cornue. L'appareil t disposé sur un fourneau, on additionne la masse de rammes d'alcool, on bouche, on agite pour mélanger, n chauffe très doucement. Une réaction vive ne tarde pas déclarer ; comme elle s'effectue avec un dégagement de cha- considérable, elle tend à se prononcer de plus en plus et oit éteindre le feu immédiatement. La distillation se con- e d'elle-même. L'action est tumultueuse, le mélange mousse boursoufle considérablement ; c'est pour cette raison que la ue a été prise relativement très volumineuse.

e chlore du chlorure de chaux transforme d'abord l'alcool en ayde $C^4H^4O^2$, puis en aldéhyde trichloré ou chloral $C^4HCl^3O^2$:

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2\,HCl\,;$$
$$C^4H^4O^2 + 3\,Cl^2 = C^4HCl^3O^2 + 3\,HCl.$$

En présence de la chaux hydratée, le chloral se détruit aussitôt après sa formation, pour engendrer du chloroforme et du formiate de chaux C^2HCaO^4 :

$$C^4HCl^3O^2 + CaO,HO = C^2HCl^3 + C^2HCaO^4.$$

En même temps, une portion du formiate, en s'oxydant sous l'influence du chlorure de chaux, fournit du carbonate de chaux et du gaz carbonique :

$$2\,C^2HCaO^4 + 2\,O^2 = C^2O^4,2\,CaO + C^2O^4 + H^2O^2;$$

c'est au dégagement de ce gaz qu'est dû le boursouflement.

Lorsque la distillation s'arrête, on chauffe de nouveau pour la terminer; on cesse lorsque le récipient contient 60 grammes environ de liquide.

Le poids du produit que peuvent fournir 10 grammes d'alcool étant forcément très faible, si l'on désire une quantité de chloroforme un peu plus forte, on introduit dans la même cornue, sans la débarrasser du résidu de l'opération précédente, un nouveau mélange semblable au premier, et on opère comme il a été dit.

Une portion de l'alcool échappant toujours à la réaction à cause de la rapidité de l'opération, il est bon de verser le produit distillé sur le résidu, de *cohober*, et de distiller de nouveau; on augmente ainsi le rendement.

Le liquide qui se trouve finalement dans le ballon est du chloroforme mélangé d'alcool non décomposé et d'eau. On l'additionne de 2 ou 3 fois son volume d'eau, on agite vivement, puis on laisse déposer. L'eau dissout l'alcool, et le chloroforme gagne le fond du vase à cause de sa forte densité. Pour le purifier complètement, on le décante, on l'agite dans un petit flacon avec de l'acide sulfurique concentré, qui absorbe les dernières traces d'alcool et détruit en se colorant diverses substances organiques. On sépare de nouveau le chloroforme, on le lave avec quelques centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude qui neutralise l'acide sulfurique entraîné, on enlève aussi complètement que possible la liqueur de lavage, et on introduit dans le flacon quelques fragments de chlorure de calcium. Après agitation et contact prolongé pendant quelques heu

›forme est desséché. Pour terminer, il ne reste plus qu'à le
er, en recueillant à part ce qui passe entre 60° et 61° (§ 235).

4. PRÉPARATION PAR LE CHLORAL. — L'action des hydrates
ıs ou alcalino-terreux sur le chloral, action citée plus haut
›xpliquer la préparation du chloroforme (§ 1183), peut être
des autres réactions qui l'accompagnent dans cette prépa-
.

opère dans un appareil distillatoire, formé d'une cornue
n ballon tubulés (§ 224, fig. 140). La cornue ayant une
té de 250 centimètres cubes, on y introduit 30 grammes
rate de chloral cristallisé (voy. *Chloral*) et 60 grammes
; puis, l'appareil étant disposé sur un fourneau, on ajoute
ımmes de lessive de potasse (D = 1,33). On chauffe dou-
ıt. Une réaction énergique ne tarde pas à se manifester ; il
›duit du chloroforme et du formiate de potasse :

$$C^4HCl^3O^2 + KO,HO = C^2HCl^3 + C^2HKO^4.$$

rmiate reste dans la cornue, mélangé à un excès de potasse ;
ıt être caractérisé à l'état de formiate de plomb (voy. *Acide
ique*). Quant au chloroforme, on le distille et on le purifie
es traitements indiqués plus haut.

85. DÉCOMPOSITION PAR LES HYDRATES ALCALINS. — Le chlo-
me n'est pas dissous, et par suite n'est pas attaqué sensi-
ent, par les solutions aqueuses des hydrates alcalins. Ce fait
te précisément des expériences précédentes, où du chloro-
e prend naissance au sein de mélanges chargés d'un excès
ali ou de terre alcaline. Il n'en est plus de même si les
ates alcalins interviennent en dissolution dans l'alcool, le
oforme étant alors miscible avec le réactif ; celui-ci l'at-
e en formant du chlorure de potassium et du formiate de
se (Dumas), par une réaction qui a été l'origine du mot
oforme :

$$C^2HCl^3 + 4\,KO,HO = 3\,KCl + C^2HKO^4 + 2\,H^2O^2.$$

›pération se fait dans un petit appareil distillatoire, formé
cornue tubulée de 250 centimètres cubes et d'un ballon
é servant de réfrigérant (§ 224, fig. 140). On forme, dans la

peu de chloroforme échappé à la réaction. L
terminée, la cornue renferme une masse cris
cool ayant disparu en grande partie et ce
d'ailleurs fort peu les sels engendrés.

On constate que le résidu salin, repris par l'
l'acide azotique dilué, précipite abondamm
gent en formant du chlorure d'argent. Il est poss
formique qu'il renferme ; mais la présence de c
déceler par l'action réductrice qu'il exerce à c
d'argent, ajouté en excès à la liqueur filtrée e
Acide formique).

III. — IODOFORME

P. mol. : $C^2HI^3 = 394 = 4$ *vol.* = G

1186. *Synonymes :* Formène tri-iodé, éther métyl-iodhydriqu
thyle di-iodé, iodure de formyle.—*Composé jaune* de soufre
tallisant en *tables hexagonales*, découvert en 1822 par S
environ. — *Point de fusion :* 120° environ. — *Volatilisé*
fusion ; décomposé à l'*ébullition ;* entraîné abondamment
Insoluble dans l'eau ; très soluble dans l'alcool, l'éther, le
fure de carbone.

1187. Préparation. — L'iodoforme prend n
fois que l'alcool se trouve mis en contact av
milieu alcalin. Sa préparation fournit des
faisants en opérant de la manière suivante :

Dans un matras de 500 centimètres cubes

e baigne; l'iodoforme cristallise peu à peu. Après 24 heures, ·cante la liqueur dans un second matras semblable au premier près avoir égoutté l'iodoforme, on le met de côté. Si l'on ge la question de rendement, on peut arrêter là l'opération ırifier le produit, dont le poids est à peu près 6 grammes, ıivant le procédé qui sera indiqué plus loin.

ns le cas contraire, on dissout dans l'eau mère, chauffée au -marie, 80 grammes de carbonate de soude et 60 centimètres s d'alcool. Par un tube adducteur, plongeant jusqu'au fond ıatras, on fait ensuite passer dans le mélange un courant hlore lavé à l'eau. La quantité de chlore dégagée par grammes d'acide chlorhydrique réagissant sur un excès de de manganèse, convient pour les proportions indiquées. ıisse de nouveau le mélange se refroidir lentement; il fournit nouvelle quantité de cristaux d'iodoforme que l'on isole.

ur purifier l'iodoforme, on le dissout dans le moins possible ool fort, chauffé à une température un peu inférieure à son t d'ébullition. On filtre sur du papier, dans un entonnoir que recouvre d'une feuille de verre, puis on laisse refroidir len- nt dans un matras incomplètement bouché. En laissant ce ıier se refroidir en même temps qu'une masse d'eau tiède laquelle il plonge, on obtient de plus grands cristaux.

IV. — GAZ DE HOUILLE

38. Le formène est le carbure d'hydrogène qui domine dans le gaz ıirage; ce dernier en renferme de 30 à 40 centièmes de son volume, ugés d'ordinaire à une quantité supérieure d'hydrogène, le reste étant itué par de l'oxyde de carbone et des gaz ou vapeurs hydrocarbonées. gaz d'éclairage se dégage dans la distillation sèche de la houille. On au moyen d'un appareil fort simple, montrer que la houille, distillée se clos, fournit un gaz combustible avec une flamme éclairante. Il suffit, fet, de chauffer jusqu'au rouge sombre, sur une grille à analyse, de la le concassée, enfermée dans un tube de verre peu fusible, fermé à la à une de ses extrémités et incomplètement rempli; du gaz d'éclairage gage bientôt en abondance. Si l'on fixe à l'orifice du tube un bouchon sé par un petit tube à dégagement de quelques centimètres de lon- , le gaz peut être enflammé à l'extrémité de ce dernier, après que tout été chassé de l'appareil. Dans la partie vide et non chauffée du tube où t la réaction, il se condense de l'eau et des matières goudronneuses. opère sur un poids de houille plus considérable, dans un appareil dis- ire à cornue de grès (fig. 152, § 248). Une représentation plus fidèle

de la fabrication du gaz de houille exige des appareils compliqués, sur nous ne nous arrêterons pas ici. En remplaçant la houille par quelq ments de bois, on obtient de même un gaz éclairant (voy. *Acid gneux*).

Le gaz de l'éclairage, étant composé surtout de deux gaz peu dens même une densité beaucoup plus faible que celle de l'air; le fait e évidence par les mêmes expériences que pour l'hydrogène (§ 518 et

Il forme avec l'oxygène et avec l'air des mélanges explosibles. plus haut (§ 80 et suivants) les circonstances normales de sa comb

1189. Les flammes du formène, de l'hydrogène et de l'oxyde de corps qui, à quelques centièmes près, constituent le gaz de h sont pas éclairantes. deviennent par leur avec une faible pro gaz ou vapeurs très carbone, tels que l' l'éthylène, la benzine taline, etc.

FIG. 309. — Hydrogène rendu éclairant par la vapeur de benzine.

Ce fait peut être dé faisant arriver de l'h fourni par un appa conque, mais fonctio régularité, dans un (fig. 309) à deux le tube adducteur *a* jusqu'à 1 ou 2 c du fond du flacon. de ce dernier port à ampoule E avec et la deuxième tu munie d'un tube ment coudé *d*. Ce dernier est relié par un tube de caoutchou brûleur à fente B (§ 83), donnant une flamme dite en papillon. Lo ayant été complètement expulsé de l'appareil, on n'a plus à craind plosion, on allume l'hydrogène à l'orifice du brûleur; on const flamme produite est à peu près invisible. On verse alors dans l quelques centimètres cubes de benzine, on ouvre doucement de manière à laisser écouler le liquide, puis on referme le r benzine s'étale en couche sur le fond du flacon et se volatilis ses vapeurs sont dès lors entraînées par l'hydrogène et la brûleur devient brillante et éclairante. On augmente la quantité de benzine entraînée, en rapprochant l'orifice inférieur du tube l'hydrogène de la surface de l'hydrocarbure; il faut éviter cepen faire plonger, les secousses, dues au passage des bulles gazeus liquide, provoquant l'extinction de la flamme. On peut re benzine par du pétrole très volatil.

a même expérience, faite en chargeant un courant d'air régulier
vapeur des mêmes hydrocarbures, donne un mélange gazeux,
nom d'*air carburé;* celui-ci est combustible à la manière du gaz
l faut cependant veiller à ce que, par réfrigération, par insuf-
surface d'évaporation, ou par toute autre cause, il ne se vola-
ez d'hydrocarbure, un mélange chargé d'une proportion trop
ernier étant explosible.

D. — Benzine.

P. mol. : $C^{12}H^6 = 78 = 4$ vol. $= C^6H^6$.

nes : Tri-acétylène, benzol, hydrure de phényle, bicarbure d'hydro-
uide incolore, mobile, à odeur forte, découvert par Faraday en 1825. —
8995 à 0°. — *Cristallisant* au voisinage de 0° en prismes rhomboïdaux,
,5. — *Point d'ébullition :* 80°,4. — *Insoluble* dans l'eau; miscible avec
lu et avec l'éther; soluble dans l'alcool ordinaire. — Combustible avec
éclairante et fuligineuse.

THÈSE. — A la température du rouge sombre, l'acétylène se
se change en divers carbures condensés, parmi lesquels domine
. Berthelot) :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

on de la benzine, dans ces circonstances, se démontre de la ma-
e. Dans une cloche courbe, de verre peu fusible, renversée sur
rcure, on introduit 20 centimètres cubes environ d'acétylène, et
ifice inférieur par un bouchon. On transporte la cloche dans un
contenant une certaine quantité de mercure, et, après avoir
ile métallique la partie supérieure recourbée, on la chauffe en
e la flamme d'un brûleur de Bunsen (fig. 310). La cloche étant
latation ne peut faire sortir l'acétylène. Au bout de quelques
nosphère intérieure, qui était transparente, se remplit de va-
es, lesquelles ne tardent pas à se condenser dans les parties
oe, vers le niveau du mercure. Après une demi-heure environ,
à l'expérience. On constate alors qu'un anneau liquide s'est
oint de contact du verre et du ménisque mercuriel. On laisse
loche, on la transporte sur la cuve à mercure, et on la débouche ;
tôt le mercure s'élever à l'intérieur, et démontrer ainsi la
e la plus grande partie de l'acétylène. En introduisant de nou-
ylène dans la cloche et en chauffant comme précédemment, puis
a même expérience un certain nombre de fois, on accumule à
u mercure une quantité notable de liquide de condensation.
patience, on peut en avoir assez pour le distiller et isoler la
ture. S'il s'agit simplement de constater la formation de cet
, il est inutile de multiplier les expériences; en opérant bien,

il suffit du produit de la condensation de 10 ou 12 centimètres cubes d'acétylène pour caractériser la benzine; en doublant ou en triplant cette quantité la recherche du carbure devient très facile.

Pour reconnaître la benzine, on s'appuie sur la production d'une belle matière colorante violette qu'elle fournit quand on la transforme en aniline et qu'on traite ensuite cette dernière par le chlorure de chaux. A cet effet, on commence par faire écouler le mercure de la cloche refroidie; la benzine qui mouille le verre, reste adhérente à celui-ci. On verse dans la cloche une dizaine de gouttes d'acide azotique fumant, que l'on promène sur les parois; ce réactif transforme la benzine en nitrobenzine (§ 1192), qui reste dissoute dans l'acide concentré employé en excès. On introduit dans la cloche 10 centimètres cubes d'eau et on agite; l'acide se trouvant dilué, la nitrobenzine est précipitée et la liqueur trouble présente dès lors l'odeur d'amandes amères, qui est l'un des caractères de ce composé. On verse à la surface du mélange 5 ou 6 centimètres cubes d'éther, on bouche la cloche avec le doigt, et on agite; l'éther dissout la nitrobenzine, puis se sépare par le repos, entraînant la totalité du carbure nitré. On enlève à l'aide d'une pipette l'éther surnageant, on le filtre sur un papier sec pour séparer les traces de liqueur acide entraînée, et on reçoit le liquide filtré dans une très petite cornue tubulée. Cette dernière fait partie d'un appareil distillatoire (fig. 140, § 224); on la chauffe en plongeant sa panse dans un bain d'eau bouillante. L'éther distille, tandis que la nitrobenzine reste sur les parois de la cornue. On enlève l'éther du récipient; on introduit dans la cornue 2 ou 3 grammes d'acide acétique et autant de limaille de fer bien dépourvue de corps gras, puis on distille lentement. La nitrobenzine se trouve changée en aniline (voy. *Aniline*). On chauffe jusqu'à dessiccation complète du résidu restant dans la cornue. Le liquide, distillé et refroidi, est étendu de quelques centimètres cubes d'eau, additionné de chaux éteinte jusqu'à ce qu'il bleuisse le tournesol, puis filtré. Il suffit enfin de le mélanger avec une solution récente, limpide et diluée de chlorure de chaux pour voir apparaître une belle coloration bleu violacé, qui caractérise l'aniline, et par suite la benzine. Pratiquée sur un fond blanc, dans une assiette de porcelaine par exemple, la réaction possède une sensibilité extrême.

Fig. 310. — Synthèse de la benzine.

I. — NITROBENZINE

P. mol. : $C^{12}H^5(AzO^4) = 123 = 4$ vol. $= C^6H^5(AzO^2)$.

Synonymes : Benzine nitrée, benzine mononitrée, essence de mirbane. — *Liquide* légèrement jaunâtre, huileux, à odeur d'amandes amères, découvert par Mitscherlich en 1834. — *Densité* : 1,2002 à 0°. — *Solidifiable* par le froid en cristaux visibles à + 3°. — *Point d'ébullition* : 209°; détone sous l'action des températures voisines du rouge. — *Insoluble* dans l'eau; soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. — *Toxique*.

1. Préparation. — Au contact de l'acide azotique fumant, la benzine forme de la nitrobenzine et de l'eau (Mitscherlich) :

$$C^{12}H^6 + AzO^5,HO = C^{12}H^5(AzO^4) + H^2O^2.$$

Cette réaction admet qu'une molécule nitreuse (AzO^4) se *substitue* ainsi à un équivalent d'hydrogène dans la benzine.

Dans un matras de 250 centimètres cubes, on introduit 100 grammes d'acide azotique fumant, puis on verse, par très petites portions à la fois, 25 grammes de benzine pure. A chaque addition de benzine, l'acide, que l'on agite soigneusement, prend une coloration rouge intense, qui disparaît après très peu d'instants. Pendant l'opération, on maintient le matras entouré d'eau froide, pour éviter toute élévation de température du mélange, la réaction étant l'origine d'un dégagement de chaleur assez abondant. Il n'y a production de vapeurs nitreuses que si l'acide employé n'est pas pur. Finalement, le liquide obtenu est limpide et légèrement coloré. On l'additionne de plusieurs fois son volume d'eau; la nitrobenzine se précipite de sa dissolution dans l'acide concentré, qui a été employé en excès. Si la dilution du liquide aqueux n'est suffisante, la nitrobenzine plus dense, huileuse, ne tarde pas à se déposer. On décante la liqueur qui surnage, on lave le produit en l'agitant avec de l'eau pure, on décante cette dernière, on la remplace par de l'eau mélangée de quelques gouttes d'ammoniaque; par l'agitation, celle-ci sature les dernières traces d'acide libre. Enfin on isole la nitrobenzine par décantation et on la dessèche par contact prolongé avec quelques fragments de chlorure de calcium sec.

La purification par distillation est dangereuse et ne doit pas être pratiquée d'ordinaire, la surchauffe des parois de la cornue

clair, *cristallise* en longs *prismes rhomboïdaux* brillants, d
Claire Deville en 1841. — *Point de fusion* : 89°,9. — *In*
soluble dans l'alcool. — Isomère de l'*orthodinitrobenzine*
benzine.

1195. Préparation. — On introduit dan
250 centimètres cubes, 60 grammes d'acide a
on y verse, peu à peu, en agitant et en en
d'eau froide, 60 grammes d'acide sulfurique
mélange refroidi, on verse par petites port
benzine, jusqu'à ce que celle-ci cesse de se d
fluence d'une agitation prolongée. On porte a
une température voisine de celle à laquelle
tion, et on l'y maintient pendant dix minutes.
La binitrobenzine cristallise partiellement per
sement. On verse en filet toute la masse froid
centimètres cubes d'eau maintenue agitée :
se précipite. On recueille sur un filtre la ma
la lave à l'eau, puis on la sèche ; ce traite
vite et mieux à la trompe, par essorage et l
recueilli sur un tampon d'amiante ou de fulm
produit est séché à l'air entre deux feuilles de

Pour purifier la binitrobenzine, on la disso
possible d'alcool bouillant. Dans ce but, on l
marie, dans un matras, avec peu d'alcool ; ce
à l'ébullition avec le produit solide, on ajoute
solvant jusqu'à disparition complète des cris

aillques lamelles dérivant d'un *prisme rhomboïdal droit*, découvert par Garden 820. — *Densité :* 1,158 à 18°; 0,9778 à 79°,2. — *Point de fusion :* 79°,2. — *t d'ébullition :* 216°,6. — *Insoluble* dans l'eau; soluble dans l'alcool bouillant ans l'éther.

7. Préparation. — La naphtaline est extraite du goudron de houille. nier étant soumis à la distillation, on isole les produits volatils entre t. 220° et on les abandonne au refroidissement. Après plusieurs jours, t pris en une masse cristalline que l'on égoutte et que l'on met à la , afin de séparer des cristaux le liquide qui les mouille. On introduit n sorti de la presse dans un ballon de dimensions appropriées, on ajoute au additionnée de soude caustique et on chauffe au bain-marie. On la naphtaline fondue avec la liqueur alcaline : celle-ci dissout les ls dont les produits extraits du goudron, aux températures indiquées sus, sont toujours souillés (voy. *Phénol*). On laisse refroidir; l'hydro- re cristallise et la liqueur aqueuse peut alors se séparer aisément. On place dans le ballon par de l'acide sulfurique dilué, qui dissout certains its et notamment les alcalis; pour assurer ce résultat, on chauffe de au au bain-marie et on agite les deux liquides superposés. Après un d refroidissement, la solution acide est séparée du pain de naphtaline, dernier est lavé à l'eau. L'hydrocarbure peut ensuite être sublimé 98), mais il est préférable de le soumettre à la distillation fractionnée, ecueillant à part ce qui passe au voisinage de 216°.

cet effet, on opère dans un appareil distillatoire formé d'une cornue ée munie d'un thermomètre, et d'un ballon tubulé à long col, que l'on t l'un à l'autre par un tube de verre mince et de fort diamètre. On ne idit pas l'appareil par l'eau pendant la distillation, le contact de l'air ant pour assurer la liquéfaction des vapeurs. En outre, on pousse l'opé- assez rapidement pour que l'appareil, au moins jusqu'au corps du ballon, aintenu à une température supérieure au point de fusion de la naphta- Il est bon que le tube fixé à la tubulure du ballon soit très large pour son obstruction par les cristaux; on doit d'ailleurs veiller sans cesse à e cet accident ne se produise pas.

petites difficultés que l'on rencontre à distiller un corps qui est solide ssous de 79°, font que l'on préfère souvent distiller la naphtaline en aînant par un courant de vapeur d'eau.

98. Sublimation. — Le plus ordinairement on se contente blimer la naphtaline. Dans ce but, on opère ainsi qu'il a été qué plus haut d'une manière générale (§ 253, fig. 153), en ensant l'hydrocarbure dans un cône de carton. On chauffe ement le camion ou la marmite de fonte, afin de ne pas pro- une volatilisation trop rapide. Il est nécessaire, en effet, pour r la liquéfaction des cristaux formés en bas du cône de n, que la température n'y atteigne jamais 79°, point de n de la naphtaline. D'ailleurs, la condensation ne s'opérant

preuve de pureté. Les cristaux incolores obtenus
line brute ne tardent pas à jaunir sous l'influe
l'air et de la lumière.

F. — **Anthracène.**

P. mol. : $C^{28}H^{10} = 178 = 4$ vol. = C^4

1199. *Synonymes :* Acétylodiphénylène, paranaphtaline, photè
gène solide, incolore, fluorescent, *cristallisant* en lamelles c
vert par Dumas et Laurent en 1832. — *Point de fusion :* 213°
360°. — *Densité de vapeur à* 0° et sous la pression 0m,760 :
— Vapeur colorée en jaune. — *Insoluble* dans l'eau et dan
dans l'alcool bouillant et les huiles légères de houille.

1200. Formation. — La matière colorante de la
étant un dérivé d'oxydation de l'anthracène (MM. Graeb

$$C^{28}H^8O^8 = C^{28}H^{10} - H^2 + O^8,$$

se transforme en anthracène par l'action des agents ré
fluence du zinc en poussière notamment (1).

On mélange au mortier 2 grammes d'alizarine avec 80
poussière et on introduit le tout dans un tube en verre d
limètres environ de diamètre, fermé par un bout; on d
mélange une colonne de 10 à 12 centimètres de zinc en
doit être assez long pour qu'il reste vide sur une longue
On le chauffe sur une grille à analyse (§ 88, fig. 45), apr
sieurs fois sur la table, et parallèlement à celle-ci, d
matière, en se tassant, forme un canal de dégagement
supérieure du cylindre. On porte d'abord au rouge somb
non mélangé d'alizarine, puis peu à peu on avance le feu

e du tube, puis se solidifier par le refroidissement. Lorsque toute la ur du tube occupée par le mélange a été chauffée au rouge sombre, se refroidir, puis on détache à l'aide d'un couteau à verre ou d'une a partie qui renferme le produit condensé. On dissout ce produit dans l bouillant, on filtre et on laisse refroidir, ce qui détermine le dépôt de x d'anthracène. On égoutte ces derniers, on les essore et on les sèche les doubles de papier à filtrer.

. Préparation. — L'anthracène s'extrait du goudron de houille. Il ise lentement dans les portions de ce goudron qui distillent au voisi- u point d'ébullition du mercure. On recueille le dépôt formé, on l'ex- pour chasser les huiles qui le mouillent, on le pulvérise, on le lave a sulfure de carbone employé en quantité limitée, ce véhicule dissolvant ement l'anthracène lui-même, enfin on met de nouveau à la presse. strie fournit de l'anthracène brut, exprimé à chaud, qui possède à peu même degré de pureté que le produit fourni par le traitement pré- .

r achever la purification, on pulvérise 500 grammes d'anthracène brut, mélange dans un matras avec assez d'éther acétique pour former une ie claire, on ferme le matras par un bouchon que traverse un tube t étroit, puis on le maintient pendant vingt-quatre ou trente-six heures température un peu inférieure au point d'ébullition de l'éther acé- (74°). On filtre à la trompe sur du coton (§ 355) et on lave de même le à l'éther acétique froid (§ 385), aussi longtemps que celui-ci passe en brun. Après un dernier essorage, on étale le produit à l'air, sur pier, pour éliminer l'éther acétique que l'essorage n'a pu enlever, on out à l'ébullition dans l'acide acétique cristallisable, on filtre et on laisse liser par refroidissement. On égoutte enfin le produit et on le sèche. général, on termine la purification de l'anthracène en le sublimant. On duit dans une vaste cornue dont il n'occupe pas plus que le dixième ume total. On le chauffe, en maintenant la température au-dessus du le fusion, mais sans aller jusqu'au point d'ébullition. Le carbure se e lentement et sa vapeur entraînée par les mouvements que prend l'air à l'intérieur de la cornue, vient se condenser dans le col en belles s incolores, à fluorescence violette.

nd on tient plus à la quantité qu'à la forme, on opère dans une cornue e et on entraîne, par un courant d'air rapide, les vapeurs qu'émet racène porté jusqu'à la température d'ébullition. L'air est amené à face du liquide par un tube fixé au bouchon de la tubulure. On obtient anthracène sous la forme d'une neige jaunâtre.

G. — Térébenthène.

P. mol. : $C^{20}H^{16} = 136 = 4$ vol. $= C^{40}H^{16}$.

Synonyme : Essence de térébenthine. — Carbure d'hydrogène *liquide, incolore*, eur caractéristique, constituant la plus grande partie de l'essence de térében-

thine, doué de propriétés variables avec la nature de la plante qui l'a fournie. En France, celle-ci est surtout le *Pinus maritima*. — *Densité* : 0,8767 à 0°. — *Point d'ébullition* : 156°,5. — *Indice de réfraction* à 25° : 1,4648. — Lévogyre; pouvoir rotatoire : $\alpha_D = -40°32'$; le pouvoir rotatoire de l'essence du *Pinus australis*, dite *essence anglaise*, est de sens contraire : $\alpha_j = +18°9'$. — *Insoluble* dans l'eau, miscible avec l'éther et avec l'alcool absolu.

1203. Purification. — L'essence de térébenthine du commerce est un mélange de térébenthène avec divers composés provenant, pour la plupart, de la modification isomérique ou de l'oxydation du térébenthène. Pour isoler ce dernier, on soumet l'essence de térébenthine à la distillation fractionnée (§ 231 et suivants), en recueillant les portions du liquide qui bouillent au voisinage de 156°. Le produit doit être conservé dans des vases exactement fermés, l'oxygène de l'air l'altérant rapidement.

1204. Transformation en térébène. — Sous l'influence de certains réactifs, l'acide sulfurique en particulier, le térébenthène se change en un carbure isomère, le *térébène* (H. Sainte-Claire Deville).

Lorsqu'on verse, sans précaution spéciale, de l'acide sulfurique concentré dans un matras contenant de l'essence de térébenthine, une réaction des plus énergiques se déclare aussitôt, et le dégagement de chaleur est tel que l'essence entre violemment en ébullition; le mélange prend une coloration brune très foncée. Le térébène est le principal produit de la réaction; toutefois, pour le préparer, celle-ci doit être modérée.

A cet effet, on introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes 250 grammes d'essence de térébenthine purifiée par distillation, on plonge le ballon dans l'eau froide, et on y verse peu à peu, en agitant vivement, 10 grammes d'acide sulfurique. Un dégagement de chaleur énergique se manifeste et le mélange se partage en deux couches. Après vingt-quatre heures de contact, pendant lesquelles on agite fréquemment, on décante la couche supérieure et on la soumet à la distillation. Tout d'abord il se dégage beaucoup d'anhydride sulfureux, puis le liquide distille; on recueille ce qui passe avant 250°. On traite une seconde fois ce liquide par 1/20 de son poids d'acide sulfurique concentré, en opérant comme on l'a fait avec l'essence elle-même, puis on distille de nouveau. Par des fractionnements répétés (§ 231 et suivants), on isole le produit bouillant vers 156°; c'est le térébène, liquide, incolore, mobile, inactif sur la lumière polarisée, beaucoup moins altérable que l'essence de térébenthine. Les portions les moins volatiles contiennent du cymène $C^{20}H^{14}$, provenant d'une réaction secondaire, ainsi que d'autres carbures.

I. — MONOCHLORHYDRATES DE TÉRÉBENTHÈNE.

P. mol. : $C^{20}H^{16}, HCl = 172,5 = 4$ vol. $= C^{10}H^{16}, HCl$.

1205. Existent sous deux états isomériques.

Chlorhydrate solide. — *Synonyme* : Camphre artificiel. — *Cristallisé*, incolore, mou, à odeur de camphre, découvert par Kindt en 1804. — *Point de fusion* : 125°.

oint d'ébullition : 208°; sublimable spontanément. — *Pouvoir rotatoire* : $\alpha_j =$ 1° (essence française). — *Insoluble* dans l'eau ; soluble dans l'alcool.

YDRATE LIQUIDE. — Composé huileux, distingué par H. Sainte-Claire Deville 840. — *Densité* : 1,017. — *Pouvoir rotatoire* : $\alpha_D = -29°$.

06. PRÉPARATION. — Les deux monochlorhydrates résultent ction du gaz chlorhydrique sur l'essence de térébenthine. ppareil à employer pour leur préparation (fig. 311) se com- d'un ballon B destiné à produire du gaz chlorhydrique 6). Celui-ci traverse un flacon laveur L contenant de l'acide ique concentré ; un tube *t* le conduit ensuite au fond d'un

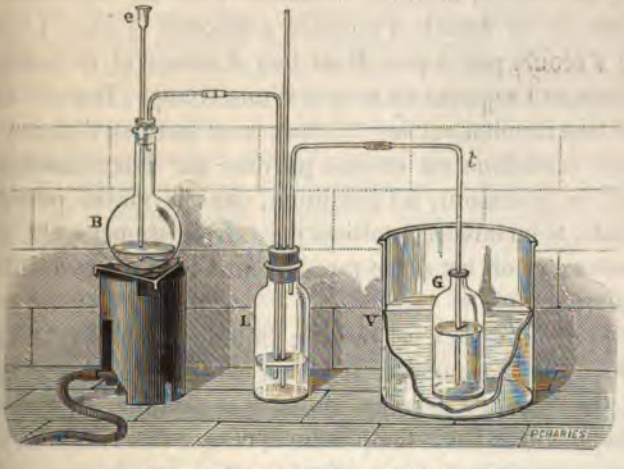


FIG. 311. — Monochlorhydrates de térébenthène.

ot de verre G, de 125 centimètres cubes, contenant 60 grammes ence de térébenthine. Le goulot est plongé dans un vase V ermant de l'eau destinée à le refroidir. La quantité d'acide rhydrique nécessaire est fournie par un poids de sel marin u près égal à celui de l'essence.

n fait passer le gaz dans l'hydrocarbure. L'acide chlorhy- ue est absorbé avec dégagement de chaleur et, si l'on néglige froidir, la température du liquide s'élève considérablement. variation de cette température dans des limites peu écar- influe beaucoup sur la proportion des deux isomères, le e et le liquide, qui se forment simultanément : à 0°, il se uit 50 pour 100 de chlorhydrate solide ; à 35°, 67 pour 100 ; il ne s'en fait plus trace (M. Berthelot). Il résulte de là

que la température de 35° doit être maintenue soigneusement, si l'on se propose de préparer du chlorhydrate solide. Cette température étant à peu près celle du corps, on devra donc, pendant toute la durée du passage du gaz chlorhydrique dans l'essence, ajouter en V, d'abord de l'eau tiède, puis de l'eau froide, afin de maintenir constamment le flacon G à la température de la main.

On continue à faire passer le gaz lentement, mais pendant longtemps, et jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre. On laisse ensuite le goulot se refroidir complètement. Le chlorhydrate de térébenthène solide cristallise au sein de son isomère. Après vingt-quatre heures, on verse la bouillie cristalline dans un entonnoir garni au-dessus de sa douille d'un filtre d'amiante (§ 355). L'isomère liquide s'écoule peu à peu. Il est bon d'activer et de parfaire sa séparation en l'aspirant au moyen d'une trompe. Dans ce dernier cas, on lave rapidement les cristaux avec fort peu d'alcool froid. La masse cristalline est ensuite purifiée par cristallisation dans l'alcool : on la dissout, à l'ébullition, dans le moins possible de ce liquide, et on laisse cristalliser par refroidissement. On égoutte les cristaux et on les sèche rapidement à l'air entre des doubles de papier.

Le chlorhydrate de térébenthène liquide séparé par filtration est plus difficile à purifier. Il est en effet saturé de son isomère solide. On enlève ce dernier, autant que possible, en maintenant le mélange à très basse température, ce qui détermine sa cristallisation, au moins pour une grande partie.

2.

ALCOOLS ET ÉTHERS

A. — Alcool ordinaire.

P. mol. : $C^4H^6O^2$ ou $C^4H^4,H^2O^2 = 46 = 4$ vol. $= C^2H^5,OH$.

1207. *Synonymes :* Alcool, alcool éthylique, hydrate d'oxyde d'éthyle, hydrate d'éthylène, esprit-de-vin. — *Liquide incolore*, mobile, à odeur particulière, à saveur brûlante, signalé par les Arabes au moyen âge. — *Densité :* 0,8095 à 0°; 0,795 à 20°. — *Non solidifié* par le froid. — *Point d'ébullition :* 78°,4. — *Densité de vapeur* à 0° et à la pression 0m,760 : 1,613 par rapport à l'air; 23,27 par rapport à l'hydrogène. — *Miscible* à l'eau, avec contraction et dégagement de chaleur. Très hygroscopique

8. Synthèse. — L'éthylène et l'acide sulfurique concentré restent en
:t pendant fort longtemps sans réagir l'un sur l'autre. Toutefois, dans
nditions particulières d'agitation, l'éthylène est absorbé par l'acide
former de l'acide éthylsulfurique :

$$C^4H^4 + S^2H^2O^8 = C^4H^4,S^2H^2O^8.$$

lernier étant ensuite décomposé par l'eau, à chaud, fournit de l'alcool
énérant de l'acide sulfurique (M. Berthelot) :

$$C^4H^4,S^2H^2O^8 + H^2O^2 = C^4H^6O^2 + S^2H^2O^8.$$

combinaison de l'éthylène et de l'acide sulfurique ne s'effectue aisé-
qu'avec l'acide sulfurique monohydraté; le mieux est de prendre de
préalablement concentré, par ébullition prolongée dans une capsule de
aine, et refroidi à l'abri de l'air humide. Pour la même raison, il est
aire de partir d'éthylène sec. Sur la cuve à mercure, on introduit ce gaz
n flacon d'un demi-litre, bouché à l'émeri et bien sec, que l'on rem-
ulement jusqu'aux deux tiers. Au moyen d'une pipette courbe (§ 418,
7), préalablement garnie d'acide sulfurique, et dont on a fait pénétrer
ite, sur le mercure, dans le goulot du flacon, on insuffle à l'intérieur
ui-ci 40 centimètres cubes environ de réactif. Cela fait, on enlève
ette, on essuie avec du papier buvard les traces d'acide qui, échappées
strument, souillent le mercure et la surface du flacon, puis on bouche
oin ce dernier et on l'enlève de la cuve; il renferme, avec l'éthylène
ide sulfurique, un certain volume de mercure. On agite vivement pen-
ngtemps. Le mercure, à cause de sa fluidité et de sa grande densité,
ici une action mécanique très efficace; en divisant le gaz et l'acide, il
leur contact sur une surface extrêmement considérable. Toujours est-il
ans ces conditions, le gaz s'absorbe; après vingt minutes d'une agita-
nergique, on renverse le flacon sur le mercure et on cherche à
er son bouchon, la résistance que l'on rencontre indique qu'il y a eu
tion; lorsqu'on a ouvert le flacon, le mercure s'y précipite et montre
réaction a porté sur une portion notable de l'éthylène. En opérant
rs sur le mercure, on remplace par de nouvel éthylène sec le gaz qui
aru, et on renouvelle l'agitation. On arrive ainsi à faire absorber
s 40 centimètres cubes d'acide, 1 litre d'éthylène, soit un peu plus de
me. L'expérience dure environ trois quarts d'heure et exige près de
ecousses.

ide éthylsulfurique étant formé, pour le changer en alcool, on sépare
rcure, par décantation, la liqueur acide et colorée que contient le
On l'introduit, peu à peu et en agitant, dans une cornue de 500 cen-
s cubes, contenant 200 centimètres cubes d'eau; on rince le flacon avec
timètres cubes de ce dernier liquide, et on réunit les deux liqueurs dans
ue. Cette dernière est ensuite reliée à un réfrigérant de Liebig pour
ser un appareil distillatoire (fig. 141, § 225). On porte le liquide à
tion. L'acide éthylsulfurique est décomposé par l'eau, et l'alcool formé

est entraîné avec la vapeur d'eau. On recueille 80 ou 90 centimètres cubes de liquide distillé; on les introduit dans un second appareil distillatoire, et on procède à une seconde distillation.

Le mélange d'alcool et d'eau se sépare à cause de la plus grande volatilité de l'alcool, et, si l'on recueille le premier tiers qui distille, soit 30 centimètres cubes, il renferme la totalité de l'alcool. On s'est servi comme récipient d'un tube à essais cylindrique (§ 171); on y additionne le liquide de carbonate de potasse cristallisé (§ 809), en quantité suffisante pour former une solution concentrée, on ferme l'orifice du tube et on agite. L'alcool, très soluble dans l'eau, est insoluble dans le même véhicule chargé de carbonate de potasse; il se sépare et vient former à la surface une couche liquide mobile, à odeur spéciale, combustible avec une flamme pâle.

1209. Fermentation alcoolique. — Un assez grand nombre de principes sucrés, mis en contact, dans leurs solutions suffisamment étendues, avec la levure de bière (*Saccharomyces cerevisiæ*), sont transformés par celle-ci en alcool et gaz carbonique. Tel est en particulier le cas du glucose $C^{12}H^{12}O^{12}$,

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2CO^2.$$

En même temps, des réactions secondaires engendrent, en petite quantité, de la glycérine et de l'acide succinique (M. Pasteur).

Fig. 312. — Fermentation alcoolique.

Dans un flacon de 1 litre (fig. 312), portant un bouchon que traverse un tube à dégagement aboutissant sur une cuve à eau, on introduit d'abord une solution faite avec 50 grammes de glucose sec (ou 75 grammes de sirop de glucose) et 500 grammes d'eau, puis 50 grammes d'eau dans laquelle on a délayé avec soin, en l'écrasant entre les doigts, quelques grammes de levure de bière récente. Le flacon étant bouché, si la température du liquide n'est pas trop froide, on ne tarde pas à voir le liquide émettre des bulles gazeuses et de l'anhydride carbonique se dégager sur la cuve à eau. On caractérise ce gaz par ses propriétés (§ 758 et suivants). Pendant les premiers moments, alors même que conditions de température et d'état de la liqueur sont favora

ermentation, la production du gaz carbonique n'est pas ma-
e, parce que le liquide, ayant la propriété d'en dissoudre
ropre volume, absorbe le gaz formé ; le dégagement ne com-
e qu'après saturation. Les températures les plus convenables
nctionnement physiologique de la levure sont celles com-
s entre 24° et 32° ; en hiver, il est nécessaire d'échauffer préa-
ment le liquide, la fermentation ne prenant pas d'activité
températures trop basses. Lorsque la fermentation est bien
rée, une écume colorée par de la levure se forme à la sur-
u liquide. Après quelques heures, la réaction se calme et le
ement gazeux s'arrête.

ur isoler l'alcool formé, on soumet la liqueur fermentée à la
ation, soit dans un appareil composé d'une cornue et d'un
a tubulé (fig. 140, § 224), soit, et mieux encore, dans un
a mis en relation avec un réfrigérant (fig. 142, § 226). Lors-
a matière sucrée employée est le glucose ordinaire, la dis-
on doit être conduite lentement, la liqueur restant chargée
trine, substance qui souille le glucose commercial et pos-
la propriété de faire mousser le liquide. La totalité de l'al-
st entraînée quand on a recueilli le tiers du volume primitif,
80 centimètres cubes de liqueur. Une deuxième distillation
roduit, dans laquelle on recueille 80 ou 90 centimètres
, fournit une liqueur alcoolique assez riche, le glucose en-
ant à peu près la moitié de son poids d'alcool. Une dernière
ation pratiquée avec un déflegmateur à colonne (§ 239)
rait de l'alcool mélangé seulement de quelques centièmes
.

s l'opération qui vient d'être décrite, le glucose peut être
lacé par d'autres matières sucrées, et, en premier lieu, par
ltose (voy. ce mot). Il suffit de prendre la solution brute de
se que l'on obtient en mélangeant, soit une décoction de
de céréale, soit une bouillie de pommes de terre cuites,
deux refroidies vers 55° ou 60°, avec une macération d'orge
e et broyée (*malt*), préparée depuis quelques heures ; on
tervenir aussi un poids d'orge germée égal à 5 pour 100 de
de la farine ou des pommes de terre.

sucre de canne peut également servir à cette expérience.
fois, comme il n'est pas directement fermentescible, mais
être préalablement changé en glucoses fermentescibles

(§ 1269) par l'action d'un ferment soluble, l'*invertine*, que sécrète la levure, l'action est avec lui plus lente à se déclarer.

1210. Alcool absolu. — On ne réussit pas à éliminer de l'alcool, par simple distillation, les dernières traces d'eau qu'il retient. Pour obtenir l'alcool anhydre, appelé aussi alcool absolu, il est nécessaire de faire intervenir certains agents avides d'eau. Quel que soit le réactif employé, on se prend comme matière première que de l'alcool ne contenant pas plus de 1 à 5 centièmes d'eau, alcool que les appareils distillatoires à colonne (§ 230) actuellement usités dans l'industrie fournissent couramment.

Plusieurs caractères permettent de reconnaître la présence de l'eau dans l'alcool. Le plus sensible consiste à verser dans l'alcool absolu à essayer, de

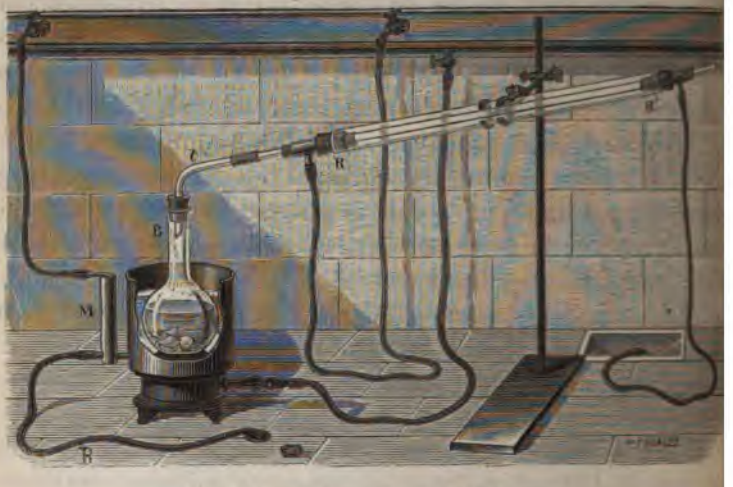


Fig. 313. — Préparation de l'alcool absolu.

l'alcoolate de baryte (§ 1215); ce réactif produit, sous l'influence de la moindre trace d'eau, un trouble dû à de l'hydrate de baryte insoluble dans l'alcool.

1° *Par la chaux vive.* — Par contact avec la chaux vive, l'alcool chargé d'eau cède celle-ci à l'oxyde métallique qui s'hydrate (Soubeiran).

L'appareil qui convient le mieux pour cette opération, consiste en un ballon B (fig. 313) disposé dans un bain-marie M, et relié par un tube *t* à un réfrigérant de Liebig RR′ disposé *à reflux*, c'est-à-dire de manière à faire rentrer dans le ballon le liquide provenant de la condensation des vapeurs émises. On emploie 250 grammes de chaux vive, bien grasse (§ 902), par litre d'alcool à 95 centièmes; on la concasse en fragments de la grosseur d'une noisette, et on la place avec l'alcool dans le ballon. On chauffe au bain-marie, et on maintient l'alcool en ébullition lente pendant une heure et demie ou deux heures. La déshydratation s'effectue et la chaux

ite. Il ne reste plus ensuite qu'à isoler l'alcool par distillation. On
le tube coudé à angle obtus, qui réunit le ballon au réfrigé-
on lui substitue un tube coudé à angle aigu et on incline le réfri-
en sens contraire, en un mot, on transforme l'appareil à digestion en
areil à distillation (fig. 142, § 226). On chauffe plus fortement le bain-
et l'alcool distille. On le recueille dans un vase dont l'orifice s'adapte
e exactement au tube d'écoulement du réfrigérant, pour éviter autant
st possible le contact de l'alcool absolu, substance très hygroscopique,
air humide.
e méthode, bien pratiquée, avec de la chaux de bonne qualité, donne
s résultats. Elle a l'inconvénient d'entraîner une perte notable d'al-
equel est retenu par le résidu volumineux que forme la chaux éteinte.
xige l'emploi d'alcool aussi concentré que possible. Avec de l'alcool
elle serait d'ailleurs presque impraticable, la chaleur dégagée par
ction rapide de la chaux entraînant une ébullition spontanée du liquide.

. 2° *Par le carbonate de potasse.* — Le carbonate de potasse est
ement avide d'eau; il forme avec elle des solutions sirupeuses. Ces
res ne dissolvent pas l'alcool. Si donc on met de l'alcool concentré en
avec du carbonate de potasse desséché (§ 808), la masse se sépare en
ouches liquides. La plus légère est formée d'alcool dépouillé d'eau, et
dense est une solution aqueuse de carbonate de potasse. On décante
che supérieure et on la distille.
rocédé ne donne pas de l'alcool absolument anhydre; il permet du
de déshydrater de l'alcool trop chargé d'eau pour être soumis directe-
une déshydratation exacte au moyen d'une méthode différente, la solu-
ueuse de carbonate de potasse évaporée fournit du sel sec, susceptible
vir à nouveau.

. 3° *Par l'hydrate de potasse.* — On a vu plus haut (§ 781) que la
ation de la potasse à l'alcool conduit à produire de l'alcool absolu. Il
e distiller la solution limpide de potasse dans l'alcool, séparée de la
sirupeuse qui retient le carbonate de potasse et les autres sels, pour
e l'alcool absolu, les traces d'eau qui existent dans la dissolution étant
es par l'hydrate alcalin, si toutefois la température n'est pas poussée
in à la fin de la distillation.
leurs, si l'on dissout dans l'alcool fort, de l'hydrate de potasse bien
l'eau en excès par fusion dans une bassine d'argent ou même de fer, et
distille ensuite la masse, on obtient encore de l'alcool absolu.
tefois, dans ce cas comme dans le précédent, il est nécessaire de ne pas
r trop fortement vers la fin, pour éviter la destruction de l'alcool par
te alcalin ; la température ne doit jamais atteindre 200°.

. 4° *Par le sodium.* — Le sodium, étant peu coûteux et ayant un faible
ent, peut servir à préparer l'alcool absolu. Dans l'appareil indiqué ci-
(§ 1210, fig. 313) on fait digérer de l'alcool très concentré, conte-

nant au plus 4 ou 5 centièmes d'eau, avec
dium, non souillé d'huile de naphte. Le
dégagement d'hydrogène, en donnant d'ab
de l'alcool sodé $C^4H^5NaO^2$. Quand il a dis
par distillation au bain-marie.

1214. 5° *Par la baryte.* — On additio
tièmes de baryte caustique pulvérisée, o
laisse en contact dans un flacon bien ferm
former de l'hydrate de baryte insoluble da
ainsi précipitée, la baryte en excès se diss
mant avec lui de l'alcoolate de baryte C^4H^5
que ce fait s'est produit par la coloration j
On décante celle-ci dans un appareil parfai
marie ; l'alcool recueilli est tout à fait pur
étant moins soluble à chaud qu'à froid, s
commencement de la distillation et occasio
lition ; sa présence en grand excès conduit
les projections qui souilleraient le produit
La solution d'alcoolate de baryte est d'ai
sible de l'eau : l'humidité de l'air y préci
baryte insoluble. On a vu plus haut (§ 1
sûrement l'alcool anhydre (M. Berthelot).

1215. Action de l'eau sur l'alcool. —
toutes proportions ; cette dissolution est a
corrélatifs : un dégagement de chaleur
physiques se manifestent avec une intensi
à l'alcool à peu près dans les proportions
c'est-à-dire quand, à la température de
d'eau avec 52,3 volumes d'alcool, ce qui
de mélange au lieu de 100 volumes.
Ce dernier fait est facile à mettre en
cylindrique, bouché par un bout, ayant
mètre et 1m,20 de longueur, on introdui
servant pour cela d'un vase gradué (§ 37,
jusqu'au trait supérieur. Le volume du
évidemment le volume du tube. On vide
même manière, on y introduit une quanti
de la première. On marque par un annea
collant une étiquette sur le verre, le nive
On achève de remplir celui-ci avec de l'al
que l'eau ne se mêle pas sensiblement a
deux liquides étant faible. Bouchant alors
du tube, on agite ce dernier en le renver
deux liquides se mélangent, les gaz qu'ils
et, au contact de la main avec le tube, on

rature. Malgré la dilatation qui en résulte, le liquide a cessé de rem- tube, et celui-ci est vide de liquide sur une longueur de plusieurs ètres.

5. ALCOOMÉTRIE. — L'alcool étant beaucoup moins dense que l'eau et t avec elle des mélanges de densités intermédiaires, on peut par la ination de la densité d'un pareil mélange, pur de substances étran- arriver à connaître sa teneur en alcool. Toutefois la contraction dont il 'être parlé (§ 1215) complique le problème et enlève toute simplicité elation qui existe entre les densités et les richesses alcooliques. Cette n a dû dès lors être déterminée : la table suivante, dressée expérimen- nt par Gay-Lussac, indique les densités des mélanges d'eau et d'al-, la température de 15°. L'eau à 0° a été prise pour unité ; la teneur ool des mélanges a été exprimée en volumes d'alcool pur contenus 00 volumes de liqueur alcoolique.

DENSITÉS DES MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL A 15°

Densités.	Volumes d'alcool dans 100 volumes de mélange.	Densités.	Volumes d'alcool dans 100 volumes de mélange.	Densités.	Volumes d'alcool dans 100 volumes de mélange.	Densités.	Volumes d'alcool dans 100 volumes de mélange.	Densités.
1,0000								
0,9985	21	0,9753	41	0,9507	61	0,9119	81	0,8617
..70	22	..42	42	0,9491	62	0,9096	82	0,8589
..56	23	..32	43	..74	63	..73	83	..60
..42	24	..21	44	..57	64	..50	84	..31
..29	25	..11	45	..40	65	..27	85	..02
..16	26	..00	46	..22	66	..04	86	0,8472
..03	27	0,9690	47	..04	67	0,8980	87	..42
0,9891	28	..79	48	0,9386	68	..56	88	..11
..78	29	..68	49	..67	69	..32	89	0,8379
..67	30	..57	50	..48	70	..07	90	..46
..55	31	..45	51	..29	71	0,8882	91	..12
..44	32	..33	52	..09	72	..57	92	0,8278
..33	33	..21	53	0,9289	73	..31	93	..42
..22	34	..08	54	..69	74	..05	94	..06
..12	35	0,9594	55	..48	75	0,8779	95	0,8168
..02	36	..81	56	..27	76	..53	96	..28
0,9792	37	..67	57	..06	77	..26	97	0,8086
..82	38	..53	58	0,9185	78	0,8699	98	..42
..73	39	..38	59	..63	79	..72	99	0,7996
..63	40	..23	60	..41	80	..45	100	..47

tre part, Gay-Lussac, par une application simple et très heureuse des faits, a imaginé l'*alcoomètre centésimal* qui porte son nom. Nous ne rrêterons pas ici à la construction de cet aréomètre à volume variable, rtant qu'il puisse être dans la pratique. Il est décrit dans tous les

il correspond, ne fournit d'indications exactes si l'alcool
de matières étrangères modifiant la densité du mélan
il est possible d'isoler l'alcool et l'eau, par distillation
gers non volatils qui les accompagnent, puis de ramene
liquide distillé au volume du mélange traité, comme d
non volatils figurent seuls en quantité notable dans le
les plus répandus, l'alcomètre peut être employé dan
sinon directement, au moins après un traitement con
des vins).

1217. *Force réelle et force apparente.* — L'alcool
dilatable et cette propriété se retrouvant dans ses mél
température apporte des modifications considérables
liqueurs formées d'alcool et d'eau. Il en résulte que la
l'alcoomètre centésimal qui la représente, ne peuvent t
exactes qu'à la température de 15°, à laquelle ils co
il est peu commode d'opérer uniquement sur un liquid
Lussac a été conduit à distinguer entre la *force réelle* d'u
c'est-à-dire la teneur en alcool indiquée par l'alcoomèt
dans cette liqueur à 15°, et la *force apparente* de cette
a teneur marquée par l'alcoomètre centésimal qu'on y
rature autre que 15°. Il a dressé une *Table de la force*
spiritueux, indiquant le nombre de litres d'alcool à la te
contiendraient 100 litres de ces liquides si on les avai
donnée la force apparente des mêmes liquides à toute t
entre 0° et 30°. Soit un liquide alcoolique à la températu
centésimal qu'on y plonge indique 95 centièmes : telle
à 0° ; or la force réelle est exactement 98 centièmes. On
que l'importance de la correction est trop considérable
sible de la négliger, dès que la température à laquelle on
blement de 15°.

erait à l'alcoomètre 49 centièmes, chiffre de la force réelle. Si, avoir la quantité d'alcool pur contenu dans la masse considérée, on les 49 centièmes de 1000 litres, soit $1000 \times 0{,}49 = 490$ litres, on commet une erreur grave, car en s'échauffant, le liquide a augmenté de volume: il occupe maintenant 1009 litres. La quantité d'alcool à 15° est donc $< 0{,}49 = 494{,}41$ litres. Pour permettre d'effectuer cette correction, Gay-a inscrit dans sa table de la force réelle le volume qu'occuperaient à 15° itres du liquide spiritueux, mesurés à la température à laquelle la force ente a été prise. Appelant *richesse* la quantité d'alcool pur ainsi évaluée, ême construit une *Table de la richesse en alcool des liquides spiri-*, laquelle fournit directement les résultats du calcul très simple qui de.

9. *Mouillage.* — Enfin Gay-Lussac, en partant toujours des mêmes ées, a dressé une *Table de mouillage* indiquant, en litres, le volume qu'il faut ajouter à 1000 litres d'un esprit, d'une force connue, pour nvertir en un autre liquide spiritueux, de force connue aussi, mais aible. Cette table n'est pas plus indispensable que la précédente; étant es les densités et les forces réelles, on calcule facilement tous les ats qu'elle fournit.

t V le volume de l'alcool à mouiller, f sa force réelle et d sa den-soit V' le volume de l'alcool plus faible à préparer, P' son poids, force réelle et d' sa densité. Le poids (ou le volume) d'eau e à ajouter le mouillage sera donné par la formule $e = \frac{Vfd'}{f'} - Vd$ (1). Le poids de l dilué sera $P' = \frac{Vfd'}{f'}$ et par suite son volume sera $V' = \frac{Vf}{f'}$.

Le rapport entre le poids P' de l'alcool ramené à la force f' et le poids de l absolu qu'il contiendra, est évidemment le même que celui qui existe entre le de 100 litres d'alcool à f' centièmes et le poids d'alcool absolu contenu dans ces itres. La densité de l'alcool absolu étant 0,7947, le poids de l'alcool absolu u dans l'esprit à diluer est $V\frac{f}{100} \times 0{,}7947$. La densité de l'alcool à f' centièmes d', le poids de 100 litres de cet alcool est $100\,d'$. Enfin le poids d'alcool absolu u dans les 100 litres d'alcool à f' centièmes est $100 \times \frac{f'}{100} \times 0{,}7947$. On a la proportion

$$\frac{P'}{\times \frac{f}{100} \times 0{,}7947} = \frac{100\,d'}{100 \times \frac{f'}{100} \times 0{,}7947}, \text{ d'où } P' = \frac{V \times \frac{f}{100} \times 0{,}7947 \times 100\,d'}{100\,\frac{f'}{100} \times 0{,}7947};$$

simplifiant $P' = \frac{Vfd'}{f'}$. Le poids P de l'alcool à mouiller est Vd, le poids de ajouter e est égal à P'—P, soit $e = \frac{Vfd'}{f'} - Vd$.

tre part le poids du liquide dilué étant $P' = \frac{Vfd'}{f'}$, son volume sera $= \frac{Vfd'}{f'd'} = \frac{Vf}{f'}$.

à une force intermédiaire un volume donné d'alcool plus
du volume de l'alcool fort par la différence de la plus gra
intermédiaire φ, divisé par la différence de la force int
la plus petite f', c'est-à-dire $v' = \frac{v(f-\varphi)}{\varphi-f'}$.

Le calcul des données exactes serait plus compliqué,
qui figure dans la note de la page précédente. Il con
portion suivante : Le produit de la plus petite force pa
d'eau nécessaires pour réduire 1000 litres de la force
petite, est au produit de la force moyenne par le no
nécessaires pour réduire 1000 litres de la plus grande for
comme le volume du liquide le plus fort est au volu
faible. On tire de cette relation le volume de liquide fo
à ajouter pour amener à la force moyenne voulue un vo
faible ou du liquide fort. Quant au volume du mélang
cule en multipliant le volume de chacun des comp
force, et en divisant la somme des produits par la for

1220. TABLES. — Les cinq tableaux suivants reprod
force réelle des liquides spiritueux de Gay-Lussac. Cett
répandue, par suite de circonstances particulières, nou
donner ici, malgré sa longueur. Sur la première l
inscrite la force apparente, c'est-à-dire le degré ma
centésimal plongé dans le liquide à la température
colonne verticale porte les températures comprises ent
réelle du liquide considéré se trouve au point d'inter
verticale commençant par la force apparente et de la
correspond à la température de l'expérience. Quant a
raient à 15° 1000 litres du liquide spiritueux mesuré
laquelle la force apparente a été prise, il est donné par
dessous de la force réelle, sur la ligne immédiatement i

ABLE DE LA FORCE RÉELLE DES LIQUIDES SPIRITUEUX

. — **Mélanges indiquant de 1 à 20 centièmes à l'alcoomètre.**

INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE (FORCE APPARENTE)																		
2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
2.4	3.4	4.4	5.4	6.5 1001	7.5	8.6	9.7	10.9	12.2	13.4 1002	14.7	16.1	17.5	18.9 1003	20.3	21.6 1004	22.9	24.2
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13.4 1002	14.7	16	17.3	18.7 1003	20	21.3	22.6 1004	23.9
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13.4 1002	14.7	16	17.2	18.5 1003	19.8	21.1	22.3 1004	23.6
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13.3 1001	14.6 1002	15.9	17.1	18.3	19.6 1003	20.8	22	23.3 1004
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13.3 1001	14.5 1002	15.8	16.9	18.1	19.4	20.6 1003	21.8	23
2.5	3.5	4.5	5.5	6.6	7.7	8.7	9.8	10.9	12.1	13.2	14.4	15.7 1002	16.8	18	19.2	20.4 1003	21.5	22.7
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13.1 1001	14.3	15.6 1002	16.7	17.8	19	20.2 1003	21.3	23.4
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13 1001	14.2	15.4	16.6 1002	17.7	18.8	20	21	22.1
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	13 1001	14.1	15.3	16.4	17.5	18.6 1002	19.7	20.7	21.8
....	....	....	....	....	....	....	....	....	....	12.9 1001	14	15.1	16.2	17.3	18.4	19.5	20.5 1002	21.6
2.4	3.4 1001	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.6	11.7	12.7	13.8	14.9	16	17	18.1	19.2	20.2	21.3
2.4	3.4	4.4 1001	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.5	11.6	12.6	13.6	14.7	15.8	16.8	17.9	19	20	21
2.3	3.3	4.3	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.4	11.5	12.5 1001	13.5	14.6	15.6	16.6	17.6	18.7	19.7	20.7
2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	7.2	8.2	9.2	10.3	11.4	12.4	13.4	14.4	15.4	16.4	17.4	18.5	19.5	20.5
2.1	3.1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.2	11.2	12.2	13.2	14.2	15.2	16.2	17.2	18.2	19.2	20.2
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.9	9.9	10.9	11.9	12.9	13.9	14.9	15.9	16.9	17.8	18.7	19.7
1.8	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.7	13.7	14.7	15.6	16.6	17.5	18.4 999	19.4
1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7	10.7	11.6	12.5 999	13.5	14.5	15.4	16.3	17.3	18.2	19.1
1.6	2.6	3.6	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.4	12.4	13.3	14.3	15.2	16.1	17	17.9	18.8
1.5	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.3	8.3	9.3	10.3	11.2	12.2	13.1	14	14.9	15.8	16.7	17.6	18.5
1.4	2.3	3.3	4.3	5.2	6.2	7.1	8.1	9.1	10.1	11	11.9	12.8	13.7	14.6	15.5 998	16.4	17.3	18.2
1.3	2.2	3.2	4.1	5.1	6.1	7	7.9	8.9	9.9	10.8	11.7	12.6 998	13.5	14.4	15.3	16.2	17	17.9
1.1	2.1	3.1	4	4.9	5.9	6.8 998	7.8	8.7	9.7	10.6	11.5	12.4	13.3	14.1	15	15.9	16.7	17.6
1 998	1.9	2.9	3.8	4.8	5.8	6.7	7.6	8.5	9.5	10.4	11.3	12.2	13.1	13.9	14.8	15.7	16.5 997	17.4
0.8 998	1.7	2.7	3.6	4.6	5.5	6.5	7.4	8.3	9.3	10.2	11.1	12	12.8	13.6	14.5 997	15.4	16.2	17.1
0.7 998	1.6	2.6	3.5	4.4	5.4	6.3	7.2	8.1	9	9.9 997	10.8	11.7	12.6	13.4	14.2	15.1	15.9	16.8
0.5 998	1.5	2.4	3.3	4.3	5.2	6.1	7	7.9	8.8 997	9.7	10.6	11.5	12.3	13.1	14	14.8	15.6	16.5
0.3 997	1.3	2.2	3.1	4.1	5	5.9	6.8	7.7	8.6	9.5	10.3	11.2	12	12.8 996	13.7	14.5	15.3	16.1
0.1 997	1.1	2	2.9	3.9	4.8	5.7	6.6	7.5	8.4	9.2	10.1	11	11.8 996	12.6	13.4	14.2	15	15.8
0.0 997	0.9	1.9	2.8	3.7	4.6	5.5	6.4	7.3	8.1	9 996	9.8	10.7	11.5	12.3	13.1	13.9	14.7	15.5

TABLE DE LA FORCE RÉELLE DES LIQUIDES SPIRI

II. — Mélanges indiquant de 21 à 40 centièmes à l'alcoo

Températures.	INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE (FORCE APPARENTE)															
	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	36°	37
0°	25.6 1005	27	28.4 1006	29.7	30.9 1007	32.1	33.2	34.3 1008	35.3	36.3	37.3 1009	38.3	39.2	40.2	41.1	42.1 1010	43.
1	25.3 1005	26.7	28	29.2 1006	30.4	31.6	32.7 1007	33.8	34.8	35.8 1008	36.8	37.8	38.8	39.8	40.8 1009	41.8	42.
2	24.9 1004	26.3 1005	27.5	28.8	30 1006	31.2	32.3	33.3	34.4 1007	35.4	36.4	37.4	38.5 1008	39.4	40.4	41.4	42.
3	24.6 1004	25.9 1005	27.1	28.4	29.6	30.8 1006	31.9	32.9	33.9 1007	34.9	36	37	38	39	40	41 1008	42
4	24.3 1004	25.6	26.8 1005	28	29.2	30.4	31.4	32.5	33.5 1006	34.5	35.5	36.5	37.5	38.5 1007	39.5	40.5	41.
5	24 1003	25.2	26.4 1004	27.6	28.8	30	31 1005	32.1	33.1	34.1	35.1	36.1 1006	37.1	38.1	39.1	40.1	41 100
6	23.6 1003	24.9	26 1004	27.2	28.4	29.6	30.6 1005	31.6	32.6	33.6	34.7	35.7	36.7	37.7	38.7	39.7 1006	40.
7	23.3 1002	24.6 1003	25.7	26.9	28	29.2	30.2 1004	31.2	32.2	33.2	34.2	35.2	36.2	37.2 1005	38.2	39.2	40.
8	23 1002	24.2	25.3 1003	26.5	27.6	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8 1004	34.8	35.8	36.8	37.8	38.8	39.
9	22.7 1002	23.9	25	26.1	27.2	28.4 1003	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4	34.4	35.4	36.4	37.4 1004	38.4	39.
10	22.4 1001	23.5 1002	24.6	25.7	26.8	27.9	29	30	31	32	33	34	35 1003	36	37	38	39
11	22.1 1001	23.2	24.3	25.4	26.5 1002	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.6	33.6	34.6	35.6	36.6	37.6	38.
12	21.8 1001	22.9	24	25.1	26.1	27.2	28.2	29.2	30.2	31.2	32.2	33.2	34.2 1002	35.2	36.2	37.2	38.
13	21.5 1001	22.6	23.6	24.7	25.7	26.8	27.8	28.8	29.8	30.8	31.8	32.8	33.8	34.8	35.8	36.8	37.
14	21.2 1000	22.3	23.3	24.3	25.3	26.4	27.4	28.4	29.4	30.4	31.4	32.4	33.4 1001	34.4	35.4	36.4	37.
15	21 1000	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
16	20.7 1000	21.7	22.7	23.7	24.7	25.7	26.6	27.6	28.6	29.6	30.6	31.6	32.5 999	33.5	34.5	35.5	36.
17	20.4 999	21.4	22.4	23.4	24.4	25.4	26.3	27.3	28.2	29.2	30.2	31.2	32.1	33.1	34.1	35.1	36.
18	20.1 999	21.1	22	23	24	25	25.9	26.9	27.8	28.8	29.8	30.8	31.7 998	32.7	33.7	34.7	35.
19	19.8 999	20.8	21.7	22.7	23.6 998	24.6	25.5	26.5	27.4	28.4	29.4	30.4	31.3	32.3	33.3	34.3	35.
20	19.5 999	20.5 998	21.4	22.4	23.3	24.3	25.2	26.1	27.1	28	29	30	30.9 997	31.9	32.9	33.9	34.
21	19.1 998	20.1	21.1	22.1	23	23.9	24.8	25.7	26.7 997	27.6	28.6	29.6	30.5	31.5	32.5	33.5	34.
22	18.8 998	19.8	20.7	21.7 997	22.6	23.6	24.4	25.3	26.3	27.2	28.2	29.2	30.1 996	31.1	32.1	33.1	34.
23	18.5 998	19.5 997	20.4	21.4	22.3	23.2	24.1	25	25.9	26.8	27.8 996	28.8	29.7	30.7	31.7	32.7	33.
24	18.3 997	19.2	20.1	21.1	21.9	22.8	23.7	24.6 996	25.5	26.4	27.4	28.4	29.3 995	30.3	31.3	32.2	33.
25	18 997	18.9	19.8	20.7	21.6 996	22.5	23.3	24.3	25.2	26.1	27 995	28	28.9	29.9	30.9	31.9 994	32.
26	17.7 997	18.6 996	19.5	20.4	21.3	22.2	23	23.9	24.8 995	25.7	26.6	27.6	28.5	29.5 994	30.5	31.5	32.
27	17.4 996	18.3	19.2	20.1	20.9	21.8	22.7	23.6	24.4 995	25.3	26.2	27.2 994	28.1	29.1	30.1	31.1 993	32.
28	17 996	18	18.9	19.7 995	20.6	21.5	22.3	23.2	24	24.9 994	25.8	26.8	27.7	28.7 993	29.7	30.7	31.
29	16.7 996	17.6	18.5 995	19.4	20.3	21.1	21.9	22.8 994	23.7	24.5	25.4	26.4 993	27.3	28.3	29.3	30.3 992	31.
30	16.4 995	17.3	18.2	19.1	19.9	20.8 994	21.6	22.5	23.3	24.2	25.1 993	26	26.9	27.9	28.9 992	29.9	30.

E DE LA FORCE RÉELLE DES LIQUIDES SPIRITUEUX

— Mélanges indiquant de 41 à 60 centièmes à l'alcoomètre.

INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE (FORCE APPARENTE)																	
43°	44°	45°	46°	47°	48°	49°	50°	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°
48.8	49.8	50.7	51.7	52.6 1012	53.5	54.5	55.4	56.4	57.3	58.3	59.2	60.2	61.2	62.1	63.1 1013	64.1	65
48.4	49.4	50.3	51.3 1011	52.2	53.2	54.2	55.1	56	57	57.9	58 9	59.9	60.9	61.8	62.8 1012	63.8	64.7
48.1	49	49.9 1010	50.9	51.8	52.8	53.8	54.7	55.7	56.6	57.6	58.5	59.5	60.5 1011	61.5	62.4	63.4	64.4
47.7	48.6	49.6	50 5	51.5	52.4	53.4	54.3	55.3	56.3	57.2	58.2 1010	59.2	60.2	61.1	62.1	63.1	64.1
47.4	48.3	49.2	50.2	51.1	52.1	53	54 1009	55	56	56.9	57.9	58.9	59.8	60.8	61.7	62.7	63.7
46.9	47.9	48.8	49.8	50.7	51.7 1008	52.7	53.6	54.6	55.6	56.6	57.5	58.5	59.5	60.4	61.4	62.4	63 4
46.5	47.5 1007	48.4	49.4	50.4	51.4	52.4	53.3	54.3	55.2	56.2	57.1	58.1	59.1	60.1	61 1008	62	63
46.1	47.1	48.1	49.1	50.1	51	52	52.9	53.9	54.9	55.9	56.8	57.8	58.8	59.8 1007	60.7	61.7	62.7
45.8	46.8	47.7	48.7	49.7	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.5 1006	56.5	57.5	58.5	59.5	60.4	61.4	62.4
45.4	46.4	47.3	48.3	49.3 1005	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.1	56.1	57.1	58.1	59 1	60	61	62
45	46	46.9	47.9	48.9	49.9	50.9	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8	57.8	58.8	59.7	60.7	61.7
44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	49.5	50.5	51.5	52.5	53.5	54.4	55.4	56.4	57.4	58.4	59.4	60.4	61.4
44.2	45.2	46.2	47.2	48.2	49.2	50.2	51.1	52.1	53.1	54.1	55	56	57	58	59	60	61
43.8	44.8 1002	45.8	46.8	47.8	48.8	49.8	50.8	51.8	52.7	53.7	54.7	55.7	56.7	57.7	58.7	59.7	60.7
43.4	44.4	45.4	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4	51.4	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.3	58.3	59.3	60.3
43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
42.6	43.6	44.6	45.6	46.6	47.6	48.6	40.6	50.6	51.6	52.6	53.6	54 6	55.6	56.6	57.6	58.6	59.6
42.2	43.2 998	44.2	45.2	46.2	47.2	48.3	49.3	50.3	51.3	52.3	53.3	54.3	55.3	56.3	57.3	58.3	59.3
41.8	42.8	43.8	44.9	45.9	46.9	47.9	48.9	49.9	50.9	51.9	52.9	53.9	54.9	55.9	56.9 997	57.9	58.9
41.4	42.5	43.5	44.5	45.5	46.5	47.5	48.5	49.5	50.6	51.6	52.6	53.6	54.6	55.6	56.6	57.6	58.6
41	42.1	43.1 996	44.1	45.1	46.1	47.2	48.2	49.2	50.2	51.2	52.2	53.2	54.2	55.2	56.2	57.2	58.2
40.6	41.7	42.7	43.7	44.8	45.8	46.8 995	47.8	48.8	49.8	50.8	51.8	52.9	53.9	54.9	55.9	56.9	57.9
40.2	41.3	42.3	43.3	44.3	45.3	46.4	47.4	48.4	49.4	50.4	51.4 994	52.5	53.5	54.5	55.5	56.5	57.5
39.8	40.9 994	41.9	42.9	43.9	44.9	46	47	48	49.1	50.1	51.1	52.1	53.1	54.1 993	55.1	56.1	57.1
39.4	40.5	41.5	42.5	43.6	44.6	45.6 993	46.6	47.6	48.7	49.7	50.7	51.8	52.8	53.8	54.8	55.8	56.8 992
39 993	40.1	41.1	42.2	43.2	44.2	45.2	46.3	47.3	48.3	49.3	50.3 992	51.4	52.4	53.4	54.4	55.5	56.5
38.6	39.7	40.7 992	41.8	42.8	43.8	44.9	45.9	46.9	47.9	49	50 991	51	52	53	54	55.1	56.1
38.2	39.3	40.3	41.4	42.4	43.4 991	44.5	45.5	46.5	47.6	48.6	49.6	50.7 990	51.7	52.7	53.7	54.8	55.8
37 8	38.9 991	39.9	41	42	43	44.1	45.1 990	46.1	47.2	48.2	49.2	50.3	51.3	52.3	53.3 989	54.4	55.4
37.4	38.5	39.5	40.6 990	41.6	42.6	43 7	44.7	45.7	46.8 989	47.8	48.9	49.9	51	52	53	54	55 988
37 990	38.1	39.1	40.2	41.2	42.3 989	43.3	44.3	45.4	46.4	47.5	48.5 988	49.6	50.6	51.6	52.6	53.6	54.7

TABLE DE LA FORCE RÉELLE DES LIQUIDES SPIRI

IV. — **Mélanges indiquant de 61 à 80 centièmes à l'alcoo**

Températures	INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE (FORCE APPARENTE)															
	61°	62°	63°	64°	65°	66°	67°	68°	69°	70°	71°	72°	73°	74°	75°	76°	77
0°	66 1013	67	68	68.9	69.9	70.8	71.8	72.7	73.7 1014	74.7	75.6	76.6	77.6	78.6	79.5	80.5	81
1	65.7 1012	66.7	67.7	68.6	69.6	70.5	71.5	72.4	73.4 1013	74.3	75.3	76.3	77.3	78.3	79.2	80.2	81
2	65.3 1011	66.3	67.3	68.3	69.3	70.2	71.2	72.1 1012	73.1	74	75	76	77	78	78.9	79.9	80
3	65 1010	66	67	68	68.9	69.9 1011	70.8	71.8	72.8	73.7	74.7	75.7	76.7	77.7	78.6	79.6	80
4	64.7 1009	65.7	66.6	67.6 1010	68.6	69.5	70.5	71.5	72.5	73.4	74.4	75.3	76.3	77.3	78.3	79.3	80
5	64.3 1009	65.3	66.3	67.3	68.3	69.2	70.2	71.2	72.2	73.1	74.1	75	76	77	78	79	80
6	64 1008	65	66	67	68	68.9	69.9	70.9	71.9	72.8	73.8	74.7	75.7	76.7	77.7	78.7	79
7	63.7 1007	64.7	65.7	66.7	67.6	68.6	69.6	70.6	71.5	72.5	73.5	74 4	75.4	76.4	77.4	78.4	79
8	63.4 1006	64.4	65.4	66.4	67.3	68.3	69.3	70.2	71.2	72.2	73.2	74.1	75.1	76.1	77.1	78.1	79 80
9	63 1005	64	65	66	67	67.9	68.9	69.9	70.9	71.9	72.9	73.8	74.8	75.8	76.8	77.8	78 79
10	62.7 1004	63.7	64.7	65.7	66.7	67.6	68.6	69.6	70.6	71.6	72.6	73.5	74.5 1005	75.5	76.5	77.5	78
11	62.4 1003	63.4	64.4	65.4	66.4	67.3	68.3	69.3 1004	70.3	71.3	72.3	73.2	74.2	75.2	76.2	77.2	78
12	62 1002	63	64	65	66	67	68 1003	69	70	71	72	72.9	73.9	74.9	75.9	76.9	77
13	61.7 1002	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.6	70.6	71.6	72.6	73.6	74.6	75.6	76.6	77
14	61.3 1001	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.3	75.3	76.3	77
15	61 1000	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
16	60.6 999	61.7	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7	74.7	75.7	76
17	60.3 998	61.3	62.3	63.3	64.3	65.3	66.3	67.3	68.3	69.3	70.3	71.3	72.3	73.3	74.3	75.4	76
18	59.9 997	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75.1	76
19	59.6 997	60.6	61.6	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.7 996	68.7	69.7	70.7	71.7	72.7	73.7	74.7	75
20	59.2 996	60.3	61.3	62.3	63.3	64.3	65.4	66.4	67.4	68.4	69.4	70.4	71.4 995	72.4	73.4	74.4	75
21	58.9 995	59.9	61	62	63	64	65	66	67	68.1	69.1	70.1	71.1	72.1 994	73.1	74.1	75
22	58.5 994	59.5	60.6	61.6	62.7	63.7	64.7	65.7	66.7	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8 993	73.8	74
23	58.1 993	59.2	60.2	61.3	62.3	63.3	64.3	65.4	66.4	67.4	68.4	69.4	70.5	71.5	72.5 992	73.5	74
24	57.8 992	58.9	59.9	61	62	63	64	65	66	67.1	68.1	69.1	70.1	71.2	72.2	73.2	74
25	57.5 992	58.5	59.5	60.6 991	61.6	62.6	63.7	64.7	65.7	66.7	67.8	68.8	69.8	70.8	71.8	72.8	73
26	57.1 991	58.1	59.2	60.2	61.3 990	62.3	63.3	64.3	65.3	66.4	67.4	68 4	69.5	70.5	71.5	72.5	73
27	56.8 990	57.8	58.9	59.9	60.9	61.9	63 989	64	65	66	67.1	68.1	69.2	70.2	71.2	72.2	73
28	56.4 989	57.5	58.5	59.5	60.6	61.6	62.6	63.7	64.7	65.7 988	66.8	67.8	68.8	69.9	70.9	71.9	72
29	56 988	57.1	58.1	59.2	60.2	61.2	62.3	63.3	64.3	65.4	66.4	67.4 987	68.5	69.5	70.6	71.6	72
30	55.7 988	56.7 987	57.8	58.8	59.9	60.9	61.9	63	64	65	66.1	67.1	68.2 986	69.2	70.3	71.3	72

DE LA FORCE RÉELLE DES LIQUIDES SPIRITUEUX

langes indiquant de 81 à 100 centièmes à l'alcoomètre.

INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE (FORCE APPARENTE)																
84°	85°	86°	87°	88°	89°	90°	91°	92°	93°	94°	95°	96°	97°	98°	99°	100°
88	88.9	89.9 1015	90.8	91.7	92.6	93 6	94.5	95.3	96.2	97.1	98	98.8	99.7 1016			
87.8	88.7	89.6 1014	90.5	91.5	92.4	93.3	94.3	95.1	96	96.9	97.8	98.6	99.5			
87.5	88.5	89.4 1013	90.3	91.2	92.2	93.1	94	94.9	95.8	96.7	97.6	98.5	99.3 1014			
87.3	88.2	89.2 1012	90.1	91	91.9	92.9	93.8	94.7	95.6	96.5	97.4	98.3	99.2			
87	87.9	88.9	89.8	90.8	91.7	92.7	93.6	94.5	95.4	96.3	97.2	98.1	99	99.9		
86.7	87.7	88.6	89.6	90.5	91.5	92.4	93.4	94.3	95.2	96.1	97	97.9	98.8	99.7		
86.5	87.4	88.4	89.3	90.2	91.2	92.2	93.1	94.1	95	95.9	96.8	97.8	98.7	99.6		
86.2	87.2	88.1	89.1	90	91	91.9	92.9	93.9	94.8	95.7	96.6	97.6	98.5	99.4		
85.9	86.9	87.9	88.8	89.8	90.7	91.7	92.7	93.6	94.6	95.5	96.4	97.4	98.3	99.2		
85.7	86.6	87.6	88.6	89.5	90.5	91.5	92.5	93.4	94.4	95.3	96.2	97.2	98.1	99.1	100	
85.4	86.4	87.4	88.3	89.3	90 2	91.2	92.2	93.2	94.2	95.1	96	97	98	98.9	99.9	
85.1	86.1	87.1	88	89	90	91	92	92.9	93.9	94.9	95.8	96.8	97.8	98.7	99.7	
84.8	85.8	86.8	87.8	88.7	89.7	90.7	91.7	92.7	93.7	94.7	95.6	96.6	97.6	98.5	99.5	
84.6	85.5	86.5	87.5	88.5	89.5	90.5	91.5	92.5	93.5	94.4	95.4	96.4	97.4	98.4	99.3	
84.3	85.3	86.3	87.3	88 2	89.2	90.2	91.2	92.2	93.2	94.2	95.2	96.2	97.2	98.2	99.2	
84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
83.7	84.7	85.7	86.7	87.7	88.7	89.7	90.8	91.8	92.8	93.8	94.8	95.8	96.8	97.8	98.8	99.8
83.4	84.4	85.4	86.4	87.4	88.4	89.5	90.5	91.5	92.6	93.6	94.6	95.6	96.6	97.6	98.7	99.7
83.1	84.1	85.2	86.2	87.2	88.2	89.2	90.2	91.3	92.3	93.3	94.3	95.4	96.4	97.4	98.5	99.5
82.9	83.9	84.9	85.9	86.9	87.9	88.9	90	91.1	92.1	93.1	94.1	95.2	96.2	97.3	98.3	99.3
82.6	83.6	84.6	85.6	86.6	87.7	88.7	89.7	90.8	91.8	92.9	93.9	95	96	97.1	98.1	99.1
82.3	83.3	84.3	85.3	86.4	87.4	88.4	89.5	90.5	91.6	92.6	93.7	94.7	95.8	96.9	97.9	99
82	83	84	85	86.1	87.1	88.2	89.2	90.2	91.3	92.4	93.4	94.5	95.6	96.7	97.7	98.8
81.7	82.7	83.8	84.8	85.8	86.8	87.9	89	90	91.1	92.1	93.2	94.3	95.4	96.5	97.5	98.6
81.4	82.4	83.5	84.5	85.5	86.5	87.6	88.7	89.7	90.8	91.9	93	94.1	95.2	96.2	97.3	98.4
81.1	82.1	83.2	84.2	85.2	86.3	87.4	88.4	89.5	90.6	91.6	92.7	93.8	94.9	96	97.1	98.2
80.8	81.8	82.9	83 9	84.9	86	87.1	88.2	89.2	90.3	91.4	92.5	93.6	94.7	95.8	96.9	98.1
80.5	81.5	82.6	83.6	84.7	85.7	86.8	87.9	89	90.1	91.1	92.2	93.4	94.5	95.6 987	96.7	97.9
80.2	81.2	82.3	83.3	84.4	85.4	86.5	87.6	88.7	89.8	90.9	92	93.1	94.3	95.4 986	96.5	97.7
79.9 986	80.9	82	83	84.1	85.1	86.2	87.3	88.4	89.5	90.6	91.7	92.9	94.1	95.2	96.3 985	97.5
79.6	80.6 985	81.7	82.7	83.8	84.9	86	87.1	88.2	89.3	90.4	91.5	92.7	93.8	95	96.1 984	97.3

I. — ÉTHER CHLORHYDRIQUE.

P. mol. : $C^4H^5Cl = 64,5 = 4$ vol. $= C^2H^5Cl$.

1221. *Synonymes* : Chlorure d'éthyle, chlorhydrate d'éthylène, hydrure monochloré. — *Liquide*, incolore, *neutre*, très mobile, à odeur agréable trante, connu des alchimistes du seizième siècle. — *Densité* à 0° : 0,921. *d'ébullition* : 12°,5. — *Densité gazeuse* : 2,219 par rapport à l'air; rapport à l'hydrogène. — *Solubilité* faible dans l'eau, considérable dans

1222. PRÉPARATION. — L'éther chlorhydrique se produit dans l'a l'alcool d'un mélange d'acide sulfurique et de sel marin, lequel dégage de l'acide chlorhydrique (Gehlen) :

$$2C^4H^6O^2 + S^2H^2O^8 + 2NaCl = 2C^4H^5Cl + S^2Na^2O^8 + 2H^2O^2$$

On se sert de l'appareil représenté dans la figure 308 (§ 1180). On dans le ballon B 2 parties de sel marin, puis on y verse 1 partie 1 partie d'acide sulfurique, préalablement mélangés en versant pe second liquide dans le premier constamment agité. On chauffe do ballon, et l'éther se dégage sous forme de gaz. Le flacon laveur garni d'eau alcaline, arrête l'acide chlorhydrique libre. L'éther ch se dessèche ensuite en traversant la colonne E garnie de chlorure puis arrive dans le tube ABCD, qui est entouré d'un mélange réf glace pilée et de sel marin. Le liquide s'écoule et se recueille dans celui-ci doit être lui-même refroidi par de la glace ou mieux par réfrigérant.

En hiver, l'opération peut présenter quelque difficulté si l'on un endroit froid; il arrive, en effet, que l'éther se liquéfie dans l chlorure de calcium. Il suffit que l'appareil soit maintenu au-de pour que cet inconvénient ne se produise pas. Le point étant relativement élevé, la condensation s'opère avec fac remplace-t-on souvent le tube en U tubulé, qui est d'une disposit compliquée, par un simple ballon à long col, qu'on entoure de mél gérant ou même de glace, et au fond duquel on amène par un tube courant de vapeur à liquéfier. Le liquide s'accumule dans le ball

Pour conserver l'éther, on scelle à la lampe le vase qui le renfer ci doit avoir été choisi suffisamment résistant (§ 1180).

L'éther chlorhydrique est neutre au tournesol, en présence de précipite pas immédiatement l'azotate d'argent. Il brûle avec bordée de vert, caractéristique de la présence du chlore; les ga duit en brûlant contiennent de l'acide chlorhydrique et précipite d'argent.

II. — ÉTHER IODHYDRIQUE.

P. mol. : $C^4H^5I = 156 = 4$ vol. $= C^2H^5I$.

nymes : Iodure d'éthyle, iodhydrate d'éthylène. — *Liquide*, incolore, odeur alliacée, découvert en 1815 par Gay-Lussac. — *Densité :* 1,975 à 0°. *d'ébullition :* 72°. — *Densité de vapeur :* 5,475 par rapport à l'air; 79,001 ort à l'hydrogène. — *Insoluble* dans l'eau, miscible à l'alcool absolu et à — Rapidement altérable par la lumière.

Préparation. — Parmi les procédés de production de odhydrique, le plus avantageux a pour base la réaction e sur le phosphore au sein de l'alcool (E. Kopp). Il se e l'iodure de phosphore PI^3, qui, décomposé par l'eau de fournit de l'acide iodhydrique; ce dernier éthérifie

$$2PI^3 + 5H^2O^2 = 4HI + PO^3,3HO + PH^3O^3,HO;$$
$$C^4H^6O^2 + HI = C^4H^5I + H^2O^2.$$

e phosphore blanc, la réaction est violente et occasionne des explosions. En substituant le phosphore rouge au re ordinaire (J. Personne), la réaction devient facile à

u'il s'agit d'obtenir quelques grammes seulement d'éther que, on opère dans un appareil distillatoire, composé rnue et d'un ballon, tous deux tubulés (fig. 140, § 224). duit dans la cornue 2 grammes de phosphore rouge et mes d'alcool à 90 centièmes, puis, par la tubulure de la on ajoute par petites portions 40 grammes d'iode. Avant ddition nouvelle du métalloïde, on agite à plusieurs et on attend que la chaleur due à la réaction se soit dis- endant les premiers moments l'opération est lente, l'iode solvant pas très abondamment dans le liquide; mais, dès certaine proportion d'éther iodhydrique a pris nais- e corps dissout l'iode avec énergie et la réaction s'accé- sque tout l'iode a été introduit, on distille, en chauffant doucement, pour éviter que la réaction, qui s'achève sous ce de la chaleur, ne devienne trop vive. La réfrigération ient mérite quelque attention, la température d'ébul- l'éther iodhydrique étant peu élevée. Le liquide distillé

Après vingt-quatre heures, on décante le produ
dans un petit appareil distillatoire. On le cons
lumière.

Quand la préparation porte sur des quantités
il vaut mieux se servir d'un appareil distillatoir
Liebig (fig. 141, § 225 ou fig. 142, § 226). Il es
geux de modifier les proportions des réactif
1 partie de phosphore rouge pour 5 parties
tièmes et 10 parties d'iode. Le rendement est
si, au lieu de distiller immédiatement après
dernières portions d'iode, on abandonne le m
pendant vingt-quatre heures, en l'agitant à p
avant de commencer la distillation. Enfin la déc
duit par l'eau additionnée d'acide sulfureux
lavage par une liqueur alcaline. On termine en
(fig. 144, § 235), et en recueillant à part ce qu

III. — ÉTHER AZOTIQUE.

P. mol. : $C^4H^4(AzHO^6)$ ou $AzO^5,(C^4H^5)O = 91 = 4$ v

1225. *Synonymes* : Azotate d'éthyle. — *Liquide*, incolore, à
sucrée, découvert par Millon en 1843. — *Densité* : 1,132 à
tion : 86°. — *Densité de vapeur* : 3,112 par rapport à l'a
l'hydrogène. — *Insoluble* dans l'eau ; miscible à l'alcool abs

1226. Préparation. — L'action de l'acide azotique o
est dangereuse à réaliser sans précautions spéciales

truite immédiatement par les composés incomplètement oxydés lle transforme en azote libre :

$$C^2H^4AzO^2 + 2AzO^3 = C^2O^4 + Az^4 + 2H^2O^2.$$

la manière suivante (M. W. Lossen) : On commence par chauffer s de l'acide azotique incolore, de densité 1,38, additionné de azotate d'urée par litre. On porte à l'ébullition, puis on laisse ide ainsi traité ne contient plus de produits nitreux. Dans une de 1 litre et demi, faisant partie d'un appareil distillatoire), on introduit 400 grammes de cet acide avec 300 grammes ntièmes et 100 grammes d'azotate d'urée. On distille. Quand il lié ou les deux tiers du contenu de la cornue, on arrête le feu, d'une ampoule à robinet (fig. 306, § 1166), que l'on fixe au tubulure de la cornue, on fait tomber goutte à goutte dans ange de 400 grammes d'acide préparé et froid avec 300 grammes me temps qu'on poursuit la distillation. On règle le chauffage vée du liquide de telle manière que le niveau reste à peu près la cornue. En continuant ainsi à ajouter de l'acide et de l'al- iller, on arrive à préparer dans une journée plusieurs kilo- ier azotique. Le résidu subsistant dans la cornue est très riche rée; il peut servir pour la production de 6 ou 7 kilogrammes int important est de maintenir constamment un excès d'urée e en ébullition. On agite le produit distillé avec son volume out l'alcool, tandis que l'éther azotique, dense et insoluble, se ante l'eau de lavage. On lave une seconde fois avec de l'eau n peu de potasse qui neutralise l'acide libre. On décante de essèche l'éther en le mettant en contact pendant quelque temps te de chaux anhydre, on le filtre et on le rectifie en recueillant rs 86°.

re opération est délicate, les vapeurs d'éther azotique déto- les surchauffe. Le mieux est de la pratiquer dans un appareil dinaire, dont on chauffe la cornue ou le ballon au bain-marie.

IV. — ÉTHER ACÉTIQUE.

$H^4(C^4H^4O^4)$ ou $C^4H^3O^3,(C^4H^5)O = 88 = 4$ vol. $= C^2H^3O^2,C^2H^5$.

e : Acétate d'éthyle. — *Liquide*, incolore, *très mobile*, à odeur ouvert par Lauraguais en 1759. — *Densité :* 0,910 à 0°. — *Point* 74°. — *Densité de vapeur :* 3,067 par rapport à l'air. — *Solubilité :* 17 parties d'eau à 17°,5; miscible à l'alcool et à l'éther; 28 parties ue dissolvent 1 partie d'eau.

ÉPARATION. — L'un des modes de production de que qui conviennent le mieux consiste à faire réagir

(44 centimètres cubes) d'alcool à 95 centièm
un matras et agités constamment, on ajoute peu
(43 centimètres cubes) d'acide sulfurique co
mélange est refroidi, on le verse dans la c
parties et en agitant, de manière à éviter un
qué. On distille. Lorsque les vapeurs d'éther
de se dégager à la température peu élevée qui
quer la distillation, on arrête l'opération et o
avec une solution concentrée de chlorure de cal
de sel sec pour 100 grammes d'eau); on ajo
avec précaution de la chaux éteinte délayée
s'arrêtant dès que la liqueur aqueuse, qui est l
sède, après agitation, une réaction alcaline. La
l'acide acétique libre, tandis que la solution
cium enlève à l'éther l'alcool et une partie de l'
On décante l'éther dans une petite cornue, et
tact avec quelques grammes de chlorure de c
pulvérisé, qui le déshydrate. On termine en a
à un appareil distillatoire semblable au premi
l'éther. Il est préférable d'effectuer cette seco
chauffant la cornue au bain-marie.

Le chlorure de calcium sec ayant la propri
combinaison avec l'éther acétique, il est bon d
un trop grand excès de cet agent de dessiccatio
l'éther doit cependant être prolongée, si l'on
élimination exacte de l'eau. On obtient plus rap

d on abandonne à lui-même le mélange d'acétate, d'acide et ool, pendant vingt-quatre heures, avant de le chauffer.
ther acétique étant saponifié assez vite par les liqueurs alca-, ne doit pas être laissé en contact prolongé avec les eaux vage.

29. La préparation de grandes quantités d'éther acétique se fait plus miquement par l'action de l'acide acétique sur l'alcool, en présence de e sulfurique. Dans la tubulure de la cornue d'un appareil distillatoire 41, § 225), on fixe, au moyen d'un bouchon percé de deux trous, d'une un thermomètre dont le réservoir atteint presque le fond de la cornue, re part, le tube inférieur d'une grande ampoule à robinet (fig. 306, 3). On place dans la cornue 100 centimètres cubes d'un mélange à volumes d'acide sulfurique concentré et d'alcool à 95 centièmes. On chauffe dou-t, et lorsque le liquide dans lequel plonge le réservoir thermométrique int 140°, on fait écouler lentement, de l'ampoule à robinet dans l'ap-, un mélange à volumes égaux d'alcool à 95 centièmes et d'acide acétique llisable; on maintient ensuite la température entre 135° et 140°, en nt convenablement l'écoulement du liquide et le chauffage. Pendant les iers instants, l'éther acétique distille accompagné d'un peu d'éther aire, puis ce dernier disparaît, et on recueille dès lors un liquide qui rme assez régulièrement 85 pour 100 d'éther acétique. Une quantité très d'acide sulfurique provoque ainsi l'éthérification de poids considérables e acétique et d'alcool.
produit de la réaction est lavé avec une solution saturée de chlorure lcium additionnée d'un peu de chaux éteinte, desséché par du chlorure lcium sec, puis soumis à la distillation fractionnée (fig. 144, § 235). On ie les portions les plus volatiles, parce qu'elles contiennent un peu r ordinaire, et on recueille à part ce qui passe vers 74°. On obtient un rendement qui atteint les 9/10 de celui indiqué par la théorie.

V. — ÉTHER STÉARIQUE.

mol. : $C^4H^4(C^{36}H^{36}O^4)$ ou $C^{36}H^{35}O^3,(C^4H^5)O = 312 = C^{18}H^{35}O^2,C^2H^5$.

Synonyme : Stéarate d'éthyle. — *Cristallisé,* incolore, à aspect et à toucher découvert par Lassaigne en 1837. — *Point de fusion :* 33°. — *Point d'ébullition :* ; bout en s'altérant. — *Insoluble* dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus ble à chaud, très soluble dans l'éther.

31. Préparation. — La présence d'un acide minéral tel que le chlorhydrique provoque la combinaison rapide de l'acide ique et de l'alcool.
appareil dont on fait usage (fig. 311, § 1206) se compose

d'un ballon B, producteur de gaz chlorhydrique (§ 666), d'un flacon laveur L, contenant de l'acide sulfurique destiné à dessécher le gaz, et d'un flacon G, dans lequel se trouve le mélange à traiter par le gaz chlorhydrique sec. Ce mélange est obtenu en chauffant légèrement 20 grammes d'acide stéarique, aussi dépourvu que possible d'acide margarique, dans 60 grammes d'alcool; la dissolution étant complète, on laisse refroidir. On fait passer l'acide chlorhydrique dans la liqueur aussi longtemps que ce gaz entre en dissolution. Comme il détermine une forte élévation de température, on entoure le flacon G d'eau froide contenue dans un vase V; cette précaution n'est d'ailleurs importante que si l'on opère sur des quantités plus fortes que celles indiquées. Quand le mélange est bien saturé de gaz chlorhydrique, on transporte le flacon dans un bain-marie dont on élève très doucement la température, et que l'on maintient vers 60° ou 70° pendant une heure. On laisse refroidir, on verse le contenu du flacon dans un volume d'eau 5 ou 6 fois plus considérable. L'éther se précipite et ne tarde pas à se solidifier, après que la chaleur dégagée au contact de l'eau s'est dissipée. On recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec un peu d'eau froide, on le laisse égoutter, on l'essore par compression entre des doubles de papier buvard, en évitant le contact des corps chauds et en particulier celui de la main, et on le dissout à chaud dans le moins possible d'alcool. En agitant la liqueur chaude avec une faible quantité de chaux éteinte, on sature non seulement les traces d'acide chlorhydrique libre, mais encore l'acide stéarique libre qui a été précipité en même temps que l'éther stéarique. On filtre à chaud et on abandonne le liquide au refroidissement dans un matras bouché: l'éther stéarique cristallise. On le sépare de l'alcool, on l'égoutte et on le sèche à l'air.

La dernière partie du traitement, c'est-à-dire la purification du produit solide, lavé à l'eau et séché, se fait mieux encore en dissolution éthérée et froide. On fait ensuite évaporer lentement cette dernière, en se mettant à l'abri de tout accident dû à la combustibilité des vapeurs d'éther; on obtient des cristaux nets d'éther stéarique.

VI. — ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE.

mol. : $C^4H^4(S^2H^2O^8)$ ou $S^2O^6,(C^4H^5O),HO = 126 = SHO^4,C^2H^5$.

onymes : Éther sulfurique acide, acide sulfovinique, sulfate acide d'éthyle, lféthylique. — *Liquide sirupeux*, incolore, altérable, très acide, entrevu par 1808. — *Densité :* 1,316 à 16°. — Décomposé par l'eau et par la chaleur. *e monobasique.*

. Éthylsulfate de baryte. — L'acide éthylsulfurique est ent décomposable. Les sels qu'il forme sont au contraire ment stables; le plus intéressant est l'éthylsulfate de u *sulfovinate de baryte*, qui donne l'acide libre quand précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique.

obtenir ce sel, on verse doucement 50 centimètres cubes sulfurique dans un matras contenant un volume égal d'al- 5 centièmes, puis on expose le vase pendant une heure à la température du bain-marie. On abandonne ensuite nge à lui-même pendant vingt-quatre ou quarante-huit en le maintenant à une douce température. L'éthérification ie et engendre de l'acide éthylsulfurique :

$$C^4H^6O^2 + S^2H^2O^8 = C^4H^4(S^2H^2O^8) + H^2O^2.$$

erse le liquide dans 30 ou 40 fois son poids d'eau froide, litre environ, en agitant et en refroidissant la capsule tient l'eau, afin d'éviter l'action décomposante qu'exerce de chaud sur l'acide éthylsulfurique formé. On projette ites portions, dans la liqueur, du carbonate de baryte sé, et on agite vivement. L'acide éthylsulfurique donne de ulfate de baryte C^4H^4,S^2HBaO^8, soluble dans l'eau; l'acide ue resté libre se change en sulfate de baryte insoluble; gaz carbonique mis en liberté produit une vive effer- e. Lorsque celle-ci s'est calmée, on tiédit le mélange en le nt au bain-marie, et on constate qu'il possède une réaction due au carbonate de baryte ajouté en excès. On filtre le e chaud : le carbonate de baryte non attaqué et le de baryte formé restent sur le filtre, tandis que le liquide solution à peu près pure d'éthylsulfate de baryte. On addi- la liqueur de 2 ou 3 grammes de carbonate de baryte pul-

vérulent, et on l'évapore en chauffant au bain-marie la capsule de porcelaine qui le contient. L'addition de carbonate terreux a pour but de maintenir la solution alcaline, ce qui est une bonne condition de conservation, l'acide éthylsulfurique étant beaucoup plus facilement saponifié par l'eau que son sel de baryte : le réactif en présence précipite immédiatement toute trace d'acide sulfurique mise en liberté. Lorsque la concentration est suffisante (D = 1,498 ou 48° Baumé, à l'ébullition), on filtre la liqueur chaude et on laisse cristalliser par refroidissement.

Le sel, égoutté et séché à l'air, entre deux feuilles de papier à filtrer, constitue de belles tables incolores, à aspect gras, dérivées d'un prisme rhomboïdal droit, contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation, $C^4H^4,S^2HBaO^8 + 2HO$. Il est soluble dans un peu moins de son poids d'eau à la température ordinaire; il se dissout aussi dans l'alcool.

VII. — ÉTHER OXALIQUE NEUTRE.

P. mol. : $(C^4H^5)^2,C^4H^2O^8$ ou $C^4O^6,2C^4H^5O = 146 = 4$ vol. $= C^2O^4,2C^4H^5$.

1234. *Synonymes* : Oxalate neutre d'éthyle. — *Liquide*, incolore, *oléagineux*, d'une odeur agréable, découvert par Bergmann. — *Densité* : 1,102 à 0°. — *Point d'ébullition* : 186°. — *Densité de vapeur* : 5,087 par rapport à l'air. — *Solubilité* presque nulle dans l'eau; considérable dans l'alcool et dans l'éther. — *Décomposable* rapidement par l'humidité.

1235. PRÉPARATION. — L'éthérification de l'alcool par l'acide oxalique bien desséché est assez rapide à chaud pour que cette action directe constitue l'un des meilleurs modes de préparation de l'éther oxalique.

La dessiccation de l'acide oxalique cristallisé qui renferme 4 équivalents d'eau, $C^4H^2O^8 + 4HO$, s'effectue en chauffant cet acide dans une capsule de porcelaine. A 98°, il fond dans son eau de cristallisation, et, si l'on chauffe ensuite jusqu'à 155°, l'eau se volatilise complètement; l'acide fondu et sec se solidifie par le refroidissement. Il est bon de ne pas chauffer au delà du point indiqué, l'acide se volatilisant et se décomposant ensuite notablement. L'acide hydraté fournit ainsi 70 pour 100 environ d'acide sec.

La préparation de l'éther s'effectue dans un appareil distillatoire (fig. 141, § 235) muni d'un thermomètre. Afin de régler plus facilement le chauffage, il est avantageux de déposer le ballon ou la cornue sur un bain de sable (§ 114). On introduit dans l'appareil 7 parties d'acide sec et 8 parties d'alcool absolu, ou tout au moins d'alcool à 98 centièmes ; on chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque 110° à 112°. On laisse alors refroidir, on verse sur le résidu le liquide qui a distillé, et on distille de nouveau. A 120°, on change le récipient et on pousse plus vivement l'opération. Entre 140° et 144°, on

re un bouillonnement considérable, il se dégage du gaz carbonique et
e une certaine quantité d'éther formique; tous deux proviennent de
: éthyloxalique qui s'est formé dans le mélange en réaction et que la
r décompose. La température s'élevant sans cesse, à 155° la production
ier formique s'arrête et le thermomètre monte rapidement au voisinage
°. Il passe alors de l'éther oxalique; on le recueille dans un nouveau
nt.
ectifie le produit en recueillant à part ce qui distille au point d'ébulli-
= l'éther oxalique pur. On obtient ainsi 4,5 parties de produit. Quant
uides plus volatils, on peut en retirer par la distillation fractionnée
rties d'éther formique.

VIII. — ÉTHER ORDINAIRE.

P. *mol.* : $C^4H^4(C^4H^6O^2)$ ou $(C^4H^5O)^2 = 74 = 4$ vol. $= (C^2H^5)^2O$.

ynonymes : Éther, éther sulfurique, oxyde d'éthyle. — *Liquide*, incolore, très
e, à odeur pénétrante et caractéristique, à saveur brûlante, décrit en 1540
Valérius Cordus. — *Densité :* 0,736 à 0°; 0,723 à 12°,5; 0,609 à 100°; d'où
cient de dilatation considérable. — *Point d'ébullition :* 35°. — *Densité de*
r : 2,565 par rapport à l'air; 37 par rapport à l'hydrogène. — *Tension de*
r très considérable dès la température ordinaire. — *Solubilité :* 1 partie
r dans 12 parties d'eau, en poids et à 17°,5; 1 partie d'eau dans 35 parties
r à la même température. Miscible à l'alcool.

- Préparation. — La préparation de l'éther, réalisée dans les appa-
rdinaires de laboratoire, n'est pas sans présenter quelque danger;
re elle ne donne que des rendements très insuffisants; ce corps est
té un produit industriel. On peut cependant en obtenir de la manière
e:
ait réagir l'acide sulfurique sur l'alcool. Il se forme d'abord de l'acide
lfurique :

$$C^4H^6O^2 + S^2H^2O^8 = C^4H^4,S^2H^2O^8 + H^2O^2;$$

rsque l'alcool est maintenu en excès dans le mélange porté vers 140°, il
ur l'acide éthylsulfurique pour former de l'éther ordinaire et régénérer
sulfurique (M. Williamson):

$$C^4H^4,S^2H^2O^8 + C^4H^6O^2 = C^4H^4(C^4H^6O^2) + S^2H^2O^8.$$

sulte de là que l'acide sulfurique ne se détruit pas dans la réaction et
éoriquement tout au moins, il peut changer en éther ordinaire un poids
l illimité; en fait, il éthérifie de 25 à 30 fois son poids d'alcool et
lit dans des réactions secondaires, telles que sa réduction à l'état de
fureux par l'action de la matière organique à haute température.
pareil dans lequel on opère (fig. 314) se compose d'un ballon B, de 1 litre,
, au moyen d'un bouchon à 3 trous, un thermomètre T, un tube coudé

mélangé d'alcool passe à la distillation. Ouvrant alors
écouler très lentement dans le ballon de l'alcool à 95

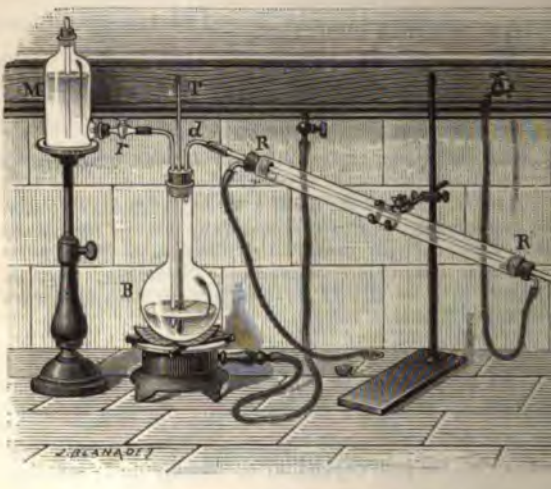


FIG. 314. — Préparation de l'éther ordi

préalablement garni le flacon tubulé. En réglant le ch
l'alcool, on maintient à la fois le niveau constant da
pérature du mélange voisine de 140°. De l'alcool nou
nuellement celui qui distille à l'état d'éther, la réact
ainsi tant que l'acide sulfurique n'a pas été trop alté
est d'éviter tout accident dû à l'écoulement de la vapeu
de l'extrémité de l'appareil, et à sa combustion au co
on l'écarte de ce dernier en adaptant un tube très le

lation au bain-marie tiède (§ 1238), qui sépare la plus grande partie de ol.

38. Distillation. — L'éther possède plusieurs propriétés (§ 1240) qui de ce réactif usuel une cause permanente de dangers dans les labora-s. Sa distillation, que l'on pratique très fréquemment, soit pour le puri- soit pour recueillir les produits fixes ou moins volatils qu'il tient en lution, exige des précautions spéciales qu'on ne saurait négliger sans oser à des explosions et à des incendies.

facilité avec laquelle la vapeur d'éther s'enflamme doit faire écarter tout rd le chauffage à feu nu, qui occasionne de très nombreux accidents.

procédé le plus simple consiste à le distiller dans un appareil muni d'un érant bien refroidi et à grande surface (fig. 141, § 225 ou fig. 142,), en disposant le vase, qui contient l'éther à distiller, dans une mar-le bain-marie sans liquide. On fait chauffer de l'eau dans un local autre elui où se trouve établi l'appareil distillatoire, puis, cette eau étant à viron, on la transporte par petites quantités dans le bain-marie vide. r s'échauffe à son contact et entre bientôt en ébullition. On ajoute de en temps de l'eau chaude dans le bain-marie, de façon à entretenir tillation. Lorsque, par refoidissement du bain, celle-ci diminue d'inten-on enlève au moyen d'un siphon (§ 328) une partie de l'eau tiède, la remplace aussitôt par de l'eau bouillante, apportée de la pièce voisine. peur d'éther qui échappe à la condensation ne peut ainsi atteindre un en combustion et l'opérateur est à l'abri de tout accident grave, si par ause quelconque la cornue ou le ballon viennent à se briser.

autre moyen plus avantageux encore consiste à percer, dans la cloison pare deux pièces voisines, une ouverture cylindrique de 15 à 20 milli-s de diamètre, à travers laquelle passe facilement un tube de caoutchouc diamètre un peu inférieur. D'un côté de la cloison, on dispose sur un eau un ballon de verre, ou mieux un vase métallique, dans lequel on e de l'eau; la vapeur produite s'en échappe par un tube de verre sur s'adapte le caoutchouc qui traverse la cloison. De l'autre côté de celle-trouve l'appareil distillatoire à éther; le vase à chauffer est immergé un bain-marie muni d'un appareil à niveau constant (§ 117 et § 118), i d'eau, mais non alimenté. L'extrémité du tube de caoutchouc qui e la vapeur étant maintenue au fond du bain-marie, la vapeur en se nsant échauffe l'eau, et l'éther est bientôt porté à l'ébullition. La dis-ion continue dès lors sans autre précaution, l'eau condensée s'écoulant e trop-plein du bain-marie.

l'on dispose d'une canalisation fournissant de la vapeur, l'opération est re simplifiée, puisqu'il suffit de dégager une quantité convenable de cette ur au fond du bain-marie.

39. Purification. — Le commerce fournit l'éther à différents degrés de té. L'alcool étant la substance qui se trouve le plus abondamment ngée avec lui, et sa séparation entraînant toujours des pertes assez consi-bles, il y a grand avantage à purifier de l'éther industriel, pris aussi pur

que possible. On agite cet éther, dans un flacon bouché, avec 1/5 de son volume d'une solution de chlorure de calcium à 30 pour 100; celle-ci se charge de tout l'alcool et de la plus grande partie de l'eau que l'éther tenait en dissolution; elle dissout en même temps moins d'éther que ne le ferait de l'eau pure. On décante, au moyen d'un siphon, la liqueur aqueuse, qui est la plus dense, et on répète une seconde fois l'opération. L'éther étant ensuite séparé, on le met en contact avec 1/10 de son poids de chlorure de calcium desséché et concassé, en ayant soin d'agiter de temps en temps. Après vingt-quatre heures, on décante l'éther dans un ballon, sur du chlorure de calcium bien sec et pulvérulent, puis, le jour suivant, on distille (§ 1238). Une dernière rectification, opérée sur quelques menus fragments de sodium, sépare à l'état d'alcoolate ou d'hydrate d'oxyde, les dernières traces d'alcool ou d'eau qui ont pu échapper.

1240. Combustibilité. — On a déjà dit plus haut que diverses propriétés concourent à faire de l'éther le plus dangereux à manier de tous les réactifs d'un usage journalier. D'abord, il est combustible et s'enflamme à une température relativement peu élevée. Ensuite, sa vapeur, qui est plus dense que l'air (§ 1236), s'écoule dans celui-ci, en ne se diffusant qu'avec lenteur, à peu près comme le ferait un liquide; il en résulte que cette vapeur peut, en s'étendant à la surface du sol ou sur la paillasse d'une cheminée, aller gagner à grande distance un foyer allumé qui l'enflamme, et la traînée de vapeur transmet aussitôt la combustion à la masse d'éther liquide qui la fournit. En outre, la tension de vapeur de l'éther est assez considérable pour que les faits précédents ne se produisent pas seulement lorsque l'éther est chauffé à l'ébullition; on doit les redouter dès la température ordinaire. Ajoutons enfin que cette tension, à basse température, est suffisante pour que l'air se charge de vapeur d'éther au point de former un mélange gazeux combustible; ce dernier produit, avec un excès d'air, des mélanges détonants.

De toutes ces propriétés, celle dont l'importance est méconnue le plus souvent, est l'écoulement de la vapeur dans l'air; c'est à elle que l'on doit attribuer le plus grand nombre des incendies et des explosions occasionnés par l'éther. On la rend manifeste par une expérience fort simple. Sur la paillasse carrelée d'une cheminée, on dispose parallèlement, avec des briques placées de champ, les unes à la suite des autres et en contact, deux petits murs parallèles, de 11 centimètres de hauteur, distants l'un de l'autre de 12 à 15 centimètres, et longs de 1 ou 2 mètres. Une brique placée en travers ferme l'une des extrémités du couloir ainsi formé. L'air n'étant pas trop agité, on verse sur la paillasse, entre les deux murs, près de l'extrémité fermée, 10 ou 12 centimètres cubes d'éther, tandis qu'à l'autre extrémité on couche sur le carrelage un brûleur de Bunsen allumé. La vapeur émise par l'éther s'écoule horizontalement entre les briques, et, après quelques secondes, va s'allumer à 1 ou 2 mètres plus loin, à la flamme qu'elle rencontre vers l'extrémité du chemin qui lui a été tracé.

B. — **Alcool méthylique.**

P. mol. : C^2H^2,H^2O^2 ou $C^2H^3O,HO = 32 = 4$ vol. $= \text{Є}H^3,\text{Θ}H$.

Synonymes : Hydrate d'oxyde de méthyle, esprit de bois, méthylène. — *Liquide* *ore*, à odeur spiritueuse, entrevu par Boyle au dix-septième siècle. — *Densité* : 2 à 0°. — *Point d'ébullition* : 64°,8. — *Miscible* à l'eau avec contraction. — bustible avec une flamme pâle.

2. SYNTHÈSE. — Par contact prolongé à chaud avec les alcalis hydratés, mène monochloré ou éther méthylchlorhydrique fournit de l'alcool lique et du chlorure alcalin (M. Berthelot) :

$$C^2H^3Cl + KO,HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

s un ballon de 1 litre, choisi en verre épais, contenant 3 centimètres de lessive concentrée de potasse caustique, et dont on a étiré le col à npe (§ 170, fig. 115), on fait arriver, au d'un tube fin, pénétrant jusque vers le un courant de formène monochloré (§ 1178 179); ce gaz déplace l'air et remplit bientôt llon. Enlevant alors le tube avec lenteur, on le ballon à la lampe d'émailleur, sur la étranglée de son col (fig. 315). Après refroiment, on immerge complètement l'appareil l'eau d'un bain-marie, en le maintenant au n d'un support métallique à pince (§ 194), et hauffe à l'ébullition, en recouvrant le bain- pour éviter les projections dans le cas de re du ballon. Après une dizaine d'heures, la ion est terminée, et on laisse refroidir. La ion alcaline enfermée dans le ballon est alors chargée de cristaux de ure de potassium et d'alcool méthylique.

FIG. 315. — Synthèse de l'alcool méthylique.

ouvre le ballon en brisant avec une pince de fer la pointe effilée qui ne son col; l'air le remplit aussitôt en produisant un sifflement, mon- ainsi que le formène monochloré a disparu. On ouvre ensuite plus large- le ballon et on y introduit 20 centimètres cubes d'eau; on agite et on la liqueur dans la cornue d'un très petit appareil distillatoire (fig. 140,). On distille et on recueille à part les 6 ou 8 centimètres cubes de liquide istillent en premier lieu; ils renferment la totalité de l'alcool méthy- formé. On les sature de carbonate de potasse cristallisé; l'alcool méthy- insoluble dans l'eau fortement chargée de ce sel, se sépare et vient r à la surface une couche liquide, peu dense, mobile, combustible avec lamme presque incolore.

3. PURIFICATION. — L'esprit de bois du commerce est de l'alcool méthy- souillé d'eau, d'acétone et de nombreux produits pyrogénés. Il provient

de la distillation sèche du bois. Pour en extraire l'alcool méthylique mieux est de passer par l'intermédiaire d'un éther cristallisable, l'éther méthyloxalique (§ 1244), lequel peut être purifié par cristalli distillation, ou d'un éther facile à isoler par distillation fractionnée l'éther benzoïque ou l'éther formique.

On saponifie l'éther méthyloxalique par un lait de chaux cont quantité d'oxyde terreux un peu supérieure à celle qui saturerait l'a venant du poids d'éther traité. On saponifie de même l'éther benzo partie égale de soude, dissoute dans 3 parties d'eau. Quant à l'éther pour en décomposer 3 parties, il faut 2 parties de soude et 6 part

Dans tous les cas, on opère dans un appareil muni d'un réfrigéra (fig. 313, § 1210), en chauffant au bain-marie jusqu'à ébullition du Lorsque la totalité de l'éther est décomposée, on incline le réfrigéra contraire et on distille tant qu'il passe du liquide à la température marie. Le produit est de l'alcool méthylique pur, mais aqueux; on forme en alcool anhydre par les procédés indiqués plus haut pou ordinaire (§ 1210 et suivants).

I. — ÉTHER MÉTHYLOXALIQUE NEUTRE.

P. mol. : $(C^2H^3)^2,C^4H^2O^8$ ou $C^4O^6,2\,C^2H^3O = 118 = 4$ vol. $= C^4O^4$

1244. *Synonyme :* Oxalate neutre de méthyle. — *Solide*, incolore, à odeu découvert par MM. Dumas et Péligot en 1835. — *Cristaux* tabulaires, d prisme rhomboïdal oblique. — *Densité :* 1,1702 à 50° (fondu). — *Point* 50°. — *Point d'ébullition :* 162°. — *Insoluble* dans l'eau.

1245. Préparation. — La préparation de l'éther m lique est calquée sur celle de l'éther oxalique ordinair pour base l'action directe de l'acide oxalique sec su méthylique privé d'eau :

$$C^2H^4O^4 + C^4H^2O^8 = (C^2H^3)^2,C^4H^2O^8 + 2\,H^2O^2.$$

On commence par enlever à l'acide oxalique les 4 éq d'eau qu'il contient, en le chauffant jusqu'à 155° (voy. On introduit le produit de la dessiccation de 40 d'acide cristallisé (soit 28 ou 30 grammes d'acide s la cornue tubulée d'un petit appareil distillatoire (§ 224), avec 30 grammes d'alcool méthylique bien dé On chauffe. Le liquide qui distille laisse déposer dans pient refroidi des lamelles cristallines et incolores d'é thyloxalique. On verse de nouveau dans la cornue l liquide, et on recommence la distillation. Après av

é deux ou trois fois, on enlève le récipient, on le tiédit, en ongeant dans l'eau chaude, jusqu'à dissolution des cris- dans la liqueur alcoolique qui les baigne, puis on laisse dir lentement. La cristallisation terminée, on égoutte le it solide, et on l'essore en le comprimant entre des doubles pier buvard. Le liquide séparé abandonne de nouveaux x d'éther méthyloxalique, lorsqu'on laisse évaporer spon- ent à l'air l'alcool méthylique qu'il contient.

produit complètement pur s'obtient en soumettant l'éther lisé à la distillation fractionnée.

C. — Alcool benzylique.

mol. : $C^{14}H^6,H^2O^2$ ou $C^{14}H^7O,HO = 108 = 4$ vol. $= C^6H^5,CH^2,OH$.

ynonymes : Hydrate de benzyle, alcool tolylique, alcool benzoïque. — *Alcool atomique, liquide*, incolore, très réfringent, découvert en 1853 par M. Can- ro. — *Densité :* 1,063 à 0°. — *Point d'ébullition :* 207°. — *Insoluble* dans miscible à l'éther, à l'alcool absolu et au sulfure de carbone.

. Préparation. — Le chlorure de benzyle, $C^{14}H^6,HCl$ ou $C^{14}H^7Cl$, celu luènes monochlorés qui prend naissance dans l'action du chlore sur le e à la température d'ébullition de ce dernier, n'est autre chose que r chlorhydrique de l'alcool benzylique (M. Cannizzaro). Il peut fournir cool par saponification :

$$C^{14}H^6,HCl + CaHO^2 = C^{14}H^6,H^2O^2 + CaCl.$$

ns un ballon de 4 litres, chauffé à feu nu et muni d'un réfrigérant disposé ux (fig. 316, § 1249), on introduit 125 grammes de chlorure de benzyle, aux éteinte obtenue avec 50 grammes de chaux vive, et 2 litres d'eau. aintient le mélange en ébullition rapide. Après une douzaine d'heures, it le liquide insoluble dans l'eau, venir nager à la surface du bain ; il evenu peu à peu moins dense, l'alcool benzylique étant plus léger on éther chlorhydrique et même plus léger, à chaud, que la liqueur ée de chlorure de calcium. On arrête alors l'opération, on décante le e huileux, on le dessèche par contact avec quelques fragments de chlo- de calcium sec. On le soumet à la distillation fractionnée : l'alcool lique constitue le liquide qui passe dans le voisinage de 207°.

lait de chaux peut être remplacé par une solution de 200 grammes ate de plomb cristallisé dans 3 litres d'eau, que l'on additionne de rammes de lessive de soude de densité 1,33 (36° Baumé). Dans ce cas, e de plomb hydraté, qui se précipite, joue le même rôle que l'hydrate aux.

D. — Alcool éthalique.

P. mol. : $C^{32}H^{32},H^2O^2$ ou $C^{32}H^{33}O,HO = 242 = C^{16}H^{17}O$.

1248. *Synonymes :* Alcool cétylique, éthal. — *Alcool monoatomique, cristallisable en* petites lamelles incolores et brillantes; découvert par M. Chevreul en 1822. — *Point de fusion :* 49°. — *Point d'ébullition :* 360°. — *Insoluble* dans l'eau.

1249. Préparation. — Le blanc de baleine est formé presque tout entier par l'éther margarique de l'alcool éthalique ; il fournit ce dernier par saponification (M. Chevreul) :

$$C^{32}H^{32},C^{32}H^{32}O^4 + KHO^2 = C^{32}H^{32},H^2O^2 + C^{32}H^{31}KO^4.$$

Toutefois la saponification du blanc de baleine, qui est insoluble dans l'eau, présente des difficultés, et il vaut mieux faire intervenir les alcalis hydratés

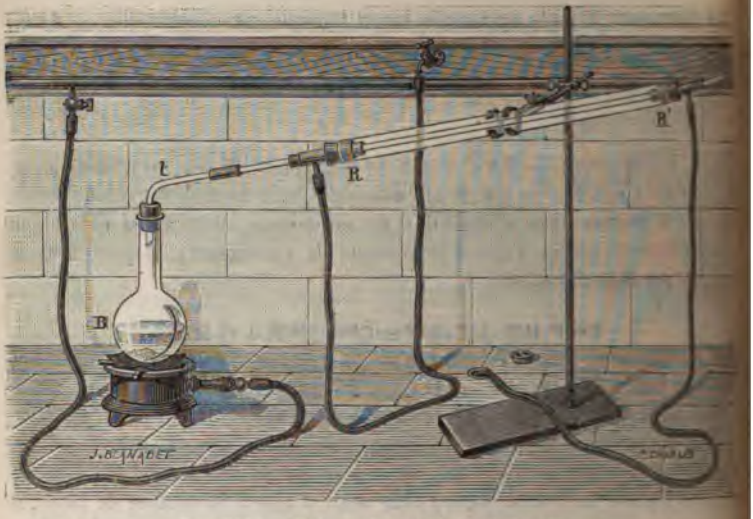


Fig. 316. — Préparation de l'alcool éthalique.

en solution dans l'alcool, celui-ci étant aussi un dissolvant du blanc de baleine.

On dissout à chaud 2 parties de potasse et 4 parties de blanc de baleine dans 5 parties d'alcool, en chauffant le tout, au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux (fig. 316). On maintient la liqueur alcoolique, qui est devenue homogène, en ébullition pendant quarante-huit heures. La saponification de l'éther est alors complète. On verse le liquide chaud, dans 5 ou 6 fois son volume d'eau tiède, chargée d'un excès de chlorure de calcium : l'éthal, insoluble dans l'alcool dilué, se précipite,

que le margarate de potasse donne lieu, avec le chlorure de calcium, double décomposition; il se forme, d'une part, du chlorure de potas- ui passe dans l'eau avec la potasse en excès, d'autre part, du mar- de chaux insoluble; celui-ci se précipite, accompagné des sels de des autres acides gras qui existaient en petite proportion, à l'état rs éthaliques, dans le blanc de baleine. On lave à l'eau froide le mé- d'éthal et de sels calcaires précipité, on l'essore et on le sèche à l'air. l'introduit ensuite dans un appareil à lixiviation (§ 284 et § 285), et on se avec l'éther bouillant, en chauffant ce dernier par un courant de r (§ 1238). On distille la solution éthérée (§ 1238), et on reprend, à chaud, idu par le moins possible d'alcool; on agite la liqueur avec un peu de nimal qui la décolore, on la filtre chaude, puis on l'abandonne. L'éthal llise par refroidissement.

E. — Glycol ordinaire.

P. mol. : $C^4H^2,2H^2O^2 = 62 = 4$ vol. $= CH^2(OH),CH^2OH$.

Synonymes : Glycol, alcool éthylénique, glycol éthylénique. — *Alcool diatomique, de,* incolore, sirupeux, à saveur sucrée, découvert par Wurtz en 1856. — *Den-* : 1,125 à 0°. — *Cristallisable* par le froid; *point de fusion :* — 11°,5. — *Point ullition :* 197°,5. — *Miscible* à l'eau et à l'alcool ; peu soluble dans l'éther.

1. Préparation. — Tous les procédés de préparation du glycol con- à saponifier, directement ou indirectement, le bromure d'éthylène, t un éther dibromhydrique de cet alcool. Le plus rapide fait agir sur r dibromhydrique une solution aqueuse de carbonate de potasse Zeller et Hüfner) :

$$C^4H^2,2HBr + C^2O^4,2KO + H^2O^2 = C^4H^2,2H^2O^2 + 2KBr + C^2O^4.$$

e forme en même temps un peu d'éthylène bromé qui s'échappe.
opère dans un ballon de 1 litre et demi, chauffé à feu nu, et muni d'un érant disposé de manière à faire refluer vers lui le produit de la conden- des vapeurs émises (fig. 316, § 1249). On introduit dans ce ballon rammes de bromure d'éthylène, 160 grammes de carbonate de potasse 0 grammes d'eau. On porte à l'ébullition, que l'on maintient pen- ix ou douze heures. Le bromure d'éthylène disparaît à peu près com- ient. Si l'on adapte ensuite au ballon un déflegmateur de MM. Henninger el (§ 239), et si l'on fait une distillation fractionnée, on obtient entre t 200° du glycol pur. Toutefois, le bromure de potassium, qui se sépare at solide, rend difficile la fin de l'opération.
peut encore concentrer au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, ation obtenue, ajouter au résidu cinq ou six fois son volume d'alcool fort quantité un peu plus considérable d'éther ordinaire. Le bromure de ium se précipite à l'état insoluble. On filtre et on distille le liquide

limpide au bain-marie (§ 1238). L'éther et l'alcool se vaporisent en laissant un résidu de glycol que l'on distille à température fixe.

L'évaporation de la solution aqueuse comporte toujours une perte considérable, le glycol étant entraîné assez fortement par la vapeur d'eau. Aussi est-il préférable de commencer par distiller la plus grande partie de l'eau, en se servant d'un déflegmateur, puis d'ajouter l'alcool et l'éther au résidu, et de terminer comme il vient d'être dit.

F. — Glycérine.

P. mol. : $C^6H^8O^6$ ou $C^6H^2(H^2O^2)^3 = 92 = 4$ vol. $= C^3H^5,3OH$.

1252. *Synonymes :* Principe doux des huiles, hydrate d'oxyde de lipyle. — *Alcool triatomique, liquide,* incolore, très sirupeux, déliquescent, découvert par Scheele en 1779. — *Densité :* 1,2636 à 0°. — *Cristallisant* en prismes orthorhombiques volumineux, de densité 1,36 à 9°,1, *fusibles* à 18°. — *Point d'ébullition :* 285° environ. — *Miscible* à l'eau et à l'alcool ; presque insoluble dans l'éther.

1253. Préparation. — La glycérine s'obtient industriellement dans la fabrication des bougies stéariques. On peut en isoler une petite quantité, et c'est ainsi que Scheele l'a découverte, dans les liquides provenant de la préparation du savon de plomb (*emplâtre simple*).

On chauffe dans une bassine de cuivre, ou même dans un vase de fonte bien décapé, 25 grammes d'huile d'olive, 25 grammes d'axonge et 100 grammes d'eau. La graisse étant liquéfiée, on projette dans le mélange, en agitant, 25 grammes de litharge en poudre, et on porte à l'ébullition pendant qu'on agite avec une spatule de bois. Les divers éthers neutres de la glycérine qui entrent dans la constitution des corps gras, sont saponifiés par l'oxyde de plomb et l'eau ; l'éther stéarique de la glycérine, par exemple, la *stéarine*, se dédouble en glycérine, qui se dissout dans l'eau, et en stéarate de plomb insoluble :

$$2C^6H^2(C^{36}H^{36}O^4)^3 + 6PbO + 3H^2O^2 = 2(C^6H^2,3H^2O^2) + 6C^{36}H^{35}PbO^4.$$

Il en est de même de l'éther margarique, de l'éther oléique, etc. On constate souvent un dégagement de gaz carbonique, lorsque la litharge employée est carbonatée ; ce fait produit un certain boursouflement qui force à opérer dans une bassine relativement grande. On continue l'ébullition, en ayant soin de remplacer de temps en temps par de l'eau chaude celle qui s'évapore, et de ne pas arrêter l'agitation. Quand, l'oxyde de plomb ayant disparu, la

se insoluble dans l'eau a acquis une couleur blanche uniforme ne moindre fusibilité, on porte dans l'eau froide, avec la spa- une petite quantité de la matière emplastique. Lorsque -ci refroidie présente une consistance presque solide, et que, e sous l'eau, elle cesse d'adhérer aux doigts mouillés, l'opé- n est terminée. On laisse alors refroidir jusqu'à ce que la e insoluble puisse être tenue dans les mains, on la malaxe éliminer la liqueur qui la baigne et on la roule en pains driques; elle est constituée essentiellement par un mélange éarate, de margarate et d'oléate de plomb.

liqueur dont on a séparé l'emplâtre simple est une solution re de glycérine. On la recueille dans un flacon et on y fait r un courant d'hydrogène sulfuré. Celui-ci précipite, à l'état lfure, l'oxyde de plomb que la glycérine retient en disso- n. Après saturation, on filtre et on évapore le liquide clair, une capsule de porcelaine, au bain-marie. Lorsque toute a été vaporisée, le résidu est constitué par la glycérine siru- . Celle-ci retient les matières étrangères solubles, non les à 100°.

4. Purification. — Les mêmes causes d'impureté se retrouvent dans cérine du commerce. Celle-ci, alors même qu'elle est neutre et qu'elle parfaitement décolorée par le noir animal, est d'ordinaire fortement e de substances diverses et principalement de sels calcaires. Le seul de purification efficace est la distillation. Or la glycérine s'altérant ra- ent à sa température d'ébullition sous la pression atmosphérique, il est saire que cette distillation soit pratiquée sous pression réduite et en nant la vapeur au moyen d'une très légère rentrée d'air (§ 245). cueille à part les premières portions qui contiennent l'eau du produit ; le liquide distille ensuite à température fixe, lorsque la pression aintenue sensiblement invariable. C'est de la glycérine pure; on la re- dans un nouveau récipient.

glycérine ainsi purifiée cristallise quand, après l'avoir refroidie pen- n certain temps à une température comprise entre 0° et 12°, ou intro- ans sa masse un cristal obtenu antérieurement. Sans cette dernière ation, elle reste le plus souvent en surfusion. Elle ne cristallise qu'avec r à cause de sa viscosité.

G. — Mannite.

P. mol. : $C^{12}H^{14}O^{12}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{6} = 182 = C^{6}H^{14}O^{6}$.

Alcool hexatomique incolore, inodore, légèrement sucré, cristallisable en *mes rhomboïdaux droits*, découvert par Proust en 1806. — *Densité* : 1,521 à

13°. — *Point de fusion* : 166°. — *Pouvoir rotatoire* presque insensible loppant dans certaines combinaisons. — *Solubilité* : 1 partie dans 6,5 pa à 18°; 1 partie dans 1400 parties d'alcool absolu froid; plus soluble da aqueux; insoluble dans l'éther.

1256. PRÉPARATION. — La mannite existe dans la ma frêne, à l'état de mélange avec divers principes sucrés et dextrine. On l'isole en profitant de la facilité avec laque cristallise.

Dans une capsule de porcelaine, on chauffe 50 gram manne avec 50 grammes d'eau additionnée de 1 à 2 cent cubes d'eau albumineuse. On porte à l'ébullition pend minute et on verse dans un filtre de papier, disposé entonnoir préalablement chauffé. L'albumine, en se co par la chaleur, a *collé* la liqueur, c'est-à-dire a emprisonn contractant, les matières insolubles qui s'y trouvaient en sion. La dissolution limpide est abandonnée au refroidis Après vingt-quatre heures, la mannite a cristallisé. On l'eau mère, on égoutte les cristaux et on les essore quelques heures entre des doubles de papier buvard, primant la masse sous un corps lourd. On reprend les cris leur poids d'eau bouillante, on ajoute 5 grammes de noir pulvérisé, on laisse en contact pendant une demi-he agitant fréquemment afin de favoriser la décoloration, o de nouveau à l'ébullition, et on filtre dans un entonnoir La mannite cristallise incolore par le refroidissement; on ses cristaux et on les sèche à l'air entre des feuilles de

1257. Lorsqu'on opère sur des quantités notables, il est plus facil un bon résultat. On dissout alors la manne dans la moitié seulemen poids d'eau albuminée, on porte à l'ébullition et on filtre à la chauss Après vingt-quatre heures, la masse solide est mise à la presse; elle fo pain exprimé déjà fort peu coloré. On dissout ce dernier dans son poi bouillante, et on exprime de nouveau le produit cristallisé par refroidi On termine par une troisième cristallisation dans l'eau bouillante, en digérer (§ 279) la solution pendant quelque temps avec du noir an la filtrant à chaud, en la concentrant jusqu'à ce qu'une pellicule se sa surface et en la laissant refroidir.

H. — Glucose.

P. mol. : $C^{12}H^{12}O^{12} = 180 = C^6H^{12}O^6$.

1258. *Synonymes* : Glycose, sucre de raisin, sucre de fruits, sucre de m

lon, sucre de diabète, dextrose. — *Matière sucrée*, incolore, cristallisable, dé-te par Lowitz en 1792. — *Cristaux* anhydres, du système irrégulier, fusibles ', quand ils se déposent dans l'alcool ordinaire ou dans l'alcool méthylique. *mamelonnée*, formée de petites lamelles cristallines à 2 équivalents d'eau de lisation, $C^{12}H^{12}O^{12} + 2\,HO$, quand la cristallisation a eu lieu dans l'eau; ant alors anhydre par dessiccation à 60°. — *Solubilité :* 81,68 parties de glucose sé anhydre dans 100 parties d'eau à 17°,5; moindre dans l'alcool ordinaire et 'alcool méthylique. — *Dextrogyre* : α décroissant peu à peu pendant les pre-temps de la dissolution dans l'eau, devenant constant après ébullition, t avec la dilution de la liqueur; celle-ci contenant, à 17°,5, p grammes pour 100 ıcose à 2 équivalents d'eau, $\alpha_D = 47{,}92541 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2$; 1,1 fois plus grand pour le glucose supposé anhydre.

9. Préparation par l'amidon. — Sous l'influence simul-des acides minéraux et de la chaleur, la matière amylacée s éléments de l'eau et se transforme en glucose :

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^n + n\,H^2O^2 = n\,C^{12}H^{12}O^{12}.$$

tefois la réaction n'est pas encore complète après vingt-heures d'ébullition, une portion plus ou moins grande de on passant et restant à l'état de dextrine. La saccharifi-est d'autant plus avancée que l'acide minéral intervient ın plus grand état de concentration, que la durée de son est plus prolongée, et que la température est plus élevée. dernière condition fait que, dans l'industrie, on opère en clos, sous pression.

xpérience peut se faire de la manière suivante : On porte à ition, dans un matras de 1 litre, 500 grammes d'eau préa-ıent additionnée de 20 grammes d'acide sulfurique. Dans ıpsule, on délaye 100 grammes d'amidon ou de fécule dans rammes d'eau froide, de manière à former une bouillie gène, puis, après avoir enlevé le matras du feu, on le tient ent agité, et on y verse lentement la bouillie d'amidon. La se transforme aussitôt en un empois épais. On plonge le s M dans un bain-marie en ébullition C (fig. 317), et, au ı d'un tube coudé *s*, pénétrant jusqu'au fond, on fait passer le produit un courant rapide de vapeur d'eau. Cette dernière urnie par un ballon de verre B, à moitié plein d'eau mainte-n ébullition rapide, et portant, par son bouchon percé, un le verre *t* que l'on réunit par un caoutchouc au tube *s* qui re dans le matras. On maintient ainsi le mélange en réaction à mpérature peu inférieure à 100°; si l'on chauffait à feu nu, la

présence de l'acide sulfurique provoquerait, sur les bords du vase toujours un peu surchauffés, une destruction profonde de la matière, avec coloration brune intense. La masse épaisse et laiteuse devient peu à peu fluide et transparente; bientôt elle ne renferme plus d'amidon. Ce dernier fait est mis en évidence par la réaction qu'une prise d'essai, prélevée sur le produit et refroidie, fournit avec l'eau iodée : il se développe une coloration bleue, due à l'iodure d'amidon, tant que la matière amylacée n'a pas entièrement disparu. On doit cependant continuer encore l'action de la chaleur après que ce point a été atteint, afin de changer en glucose la plus grande partie de la dextrine formée d'abord; la présence de celle-ci est d'ailleurs reconnaissable dans le mélange par la coloration rouge vineux qu'elle donne avec l'eau iodée. Nous avons déjà dit que sa transformation complète ne peut être atteinte, au moins dans les conditions de l'expérience.

FIG. 317. — Transformation de l'amidon en glucose.

On laisse refroidir. On projette dans la liqueur, par petites portions, 30 grammes de craie pulvérisée : le carbonate de chaux neutralise l'acide sulfurique libre et forme avec lui du sulfate de chaux insoluble, tandis que le gaz carbonique se dégage en produisant une effervescence. On filtre, puis on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'en consistance de sirop clair. On filtre de nouveau à chaud, pour séparer le sulfate de chaux déposé, enfin on termine l'évaporation comme précédemment.

En concentrant jusqu'à ce que le sirop bouillant ait la densité 1,29 ou 1,30 (1,35 ou 1,37 à froid), le produit se prend lentement, quand on l'abandonne à lui-même, en une bouillie cristalline. Celle-ci, étalée entre des plaques poreuses, fournit du glucose cristallisé et sec.

La dextrine, que renferme le sirop de glucose ainsi obtenu,

être mise en évidence en versant dans de l'alcool la matière euse, préalablement délayée dans une ou deux fois son ne du même liquide : la dextrine se sépare à l'état insoluble.

). Préparation par le sucre de canne. — Dans un matras de 2 litres, lange 1000 centimètres cubes d'alcool à 90 centièmes avec 40 centi- cubes d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe au bain-marie entre 50°, et on introduit dans le liquide, en 4 ou 5 parties, 320 grammes de de canne. On maintient la température indiquée pendant deux ou trois s, en agitant fréquemment; le sucre est alors complètement dissous et erti. On abandonne la liqueur à elle-même.

ès refroidissement, on l'additionne d'une petite quantité de glucose ulent et anhydre, et on agite vivement. La cristallisation commence t de quelques heures ; elle est presque complète après vingt-quatre s, si l'on a pris soin d'agiter fréquemment. Quand on n'a pas de glucose lisé, on abandonne la liqueur à elle-même; après cinq ou six jours, mmence à laisser déposer des cristaux; on l'agite alors fortement et mment, ce qui complète la cristallisation en un ou deux jours. On à la trompe, sur un tampon de coton, les cristaux déposés, on les le même avec de l'alcool à 90 centièmes, jusqu'à ce que le liquide de étendu d'eau ne se trouble plus par l'azotate d'argent, on les lave e avec un peu d'alcool absolu, et enfin on les sèche à une douce tem- ire (M. Soxhlet). Cette méthode donne un très faible rendement rammes), mais le produit qu'elle fournit est facile à purifier (§ 1261).

1. Purification. — Le glucose, même lorsqu'il a été préparé comme it d'être dit, ne s'obtient pas facilement pur par des cristallisations dans ol ordinaire. Il n'en est pas de même quand on prend pour dissolvant ol méthylique pur, de densité 0,810 à 20°. On fait bouillir cet alcool nt dix minutes avec un excès de glucose à purifier, on filtre bouillant, et nge dans l'eau froide, en l'agitant, le vase qui contient la dissolution. ristallisation troublée s'opère; elle est complète après vingt-quatre si l'on agite fréquemment. On essore le produit, on le lave à la e avec de l'alcool méthylique pur et froid, on l'essore de nouveau, enfin èche à une douce température.

saturant de même, à l'ébullition maintenue pendant un quart d'heure, lcool méthylique plus dilué, de densité 0,825 à 20°, filtrant et abandon- au repos, il se sépare peu à peu, en quelques semaines, des cristaux les et durs de glucose anhydre. L'évaporation spontanée des liqueurs it lentement des cristaux déterminables.

glucose solide du commerce peut être purifié par cristallisation dans ol à 90 centièmes. On sature celui-ci à l'ébullition, on filtre, ce qui re les dextrines insolubles dans l'alcool, on laisse refroidir et on aban- e le liquide à lui-même. On active le dépôt des cristaux en ajoutant à lution froide un peu de glucose anhydre pulvérulent et en agitant. Après cristallisations successives, on purifie plus complètement le produit

par une cristallisation dans l'alcool méthylique pur, pratiquée ainsi qu'il vient d'être indiqué.

1262. Réactions. — Chauffé dans un tube à essai, jusque vers 170°, le glucose fondu perd de l'eau et se change en glucosane $C^{12}H^{10}O^{10}$; en même temps la masse se colore. A une température plus élevée, le produit perd encore de l'eau, noircit et dégage des gaz ou vapeurs combustibles.

Le glucose est doué de propriétés réductrices. Il réduit l'azotate d'argent ammoniacal à l'état d'argent métallique (§ 1147). Il réduit même l'oxyde de cuivre dans ses solutions alcalines (Trommer). Cette dernière réaction est souvent utilisée pour caractériser le glucose. Il est nécessaire cependant de ne pas oublier que beaucoup de corps réducteurs peuvent la fournir.

On a donné des formes diverses aux *réactifs cupro-potassiques* au moyen desquels on la réalise (*liqueur de Barreswil, liqueur de Fehling*); la suivante (M. Pasteur) présente sur les autres l'avantage de ne pas s'altérer à la lumière : On dissout séparément dans l'eau distillée 130 grammes de soude caustique, 105 grammes d'acide tartrique, 80 grammes de potasse caustique et 40 grammes de sulfate de cuivre; on mélange les dissolutions et on complète le volume de 1 litre. La liqueur obtenue étant chauffée dans un ballon, puis additionnée à l'ébullition d'une solution de glucose, perd sa coloration bleue et fournit un précipité rouge d'oxydule de cuivre, qui se dépose rapidement.

Le glucose réduit également les sels de mercure de leurs solutions alcalines. Une dissolution de cyanure de mercure, additionnée de soude caustique, puis de glucose, donne à l'ébullition du mercure métallique.

De même encore, si l'on chauffe une solution de glucose alcalinisée par la soude caustique, puis qu'on y ajoute une petite quantité de sous-azotate de bismuth, celui-ci est réduit à l'état métallique, sous la forme d'une poudre noire.

Chauffées en présence d'un alcali caustique, les solutions de glucose prennent une coloration brune intense.

Le glucose subit la fermentation alcoolique (§ 1209).

1. — Lévulose.

P. mol. : $C^{12}H^{12}O^{12} = 180 = C^6H^{12}O^6$.

Synonymes : Sucre incristallisable, sucre de fruits. — Matière sucrée, incolore, tallisant en longues aiguilles, distinguée en 1847 par Dubrunfaut. — *Point de on* : 95°. — *Peu déliquescent.* — *Solubilité* dans l'eau considérable, moindre s l'alcool, faible dans l'alcool absolu froid. — *Lévogyre* : $\alpha_j = -106°$ à 15°. voir rotatoire diminuant rapidement quand la température s'élève.

4. Préparation. — Le glucose et le lévulose se combinent tous deux à aux pour former le glucosate de chaux et le lévulosate de chaux. Le d de ces composés étant beaucoup moins soluble dans l'eau que le pre- on se fonde sur cette différence pour séparer le glucose et le lévulose rtant du sucre interverti (§ 1269), lequel est un mélange à poids égaux s deux matières sucrées (Dubrunfaut).

prépare d'abord une solution de sucre interverti (voy. § 1269) de con- ation convenable. Celle-ci doit avoir la densité 1,040; elle provient de rammes de sucre, avec lesquels on a fait, après interversion, 1260 cen- es cubes de liqueur. La quantité d'acide sulfurique (1 millième du de l'eau) étant faible, et le traitement faisant intervenir par la suite and excès de chaux qui neutralisera cet acide, il n'y a pas lieu de per davantage de sa présence.

chauffant au bain-marie, dans un matras de 1500 centimètres cubes, un e la liqueur précédente, on porte sa température à 32°, sans atteindre 35°; n y verse un excès d'hydrate de chaux pur, soit 45 grammes environ, e quantité un peu supérieure d'hydrate de chaux ordinaire; on agite ent et on verse aussitôt le mélange tiède, contenant de l'hydrate de non dissous, sur un filtre tiédi et suffisamment grand pour le recevoir iatement en entier. Si l'on opère sur plus d'un litre à la fois, il faut nner les opérations; on évite ainsi que le liquide, en se refroidissant, lise dans l'entonnoir et arrête la filtration.

iqueur filtrée à 30°, puis refroidie à 0° pendant quelques heures, fournit ondante cristallisation de lévulosate de chaux aiguillé, $C^{12}H^{12}O^{12}$,3 CaO, que le glucosate de chaux reste dans l'eau mère. Toutefois la solution te une tendance marquée à la sursaturation. Le composé solide est mécaniquement (§ 368) et lavé à plusieurs reprises dans l'essoreuse e l'eau glacée. Il est alors parfaitement blanc. On le délaye dans l'eau et on le traite par l'acide oxalique pur, jusqu'à réaction nettement ; puis, pour enlever le réactif qui a été ajouté en excès, le mélange est rapidement avec un excès de carbonate de chaux en poudre. Après fil- , on obtient une solution de lévulose à peu près pur. On termine en ant cette solution au bain-marie, entre 50° et 60°, dans le vide et avec e d'air (§ 245) ou mieux de gaz carbonique; on pousse la concentration à consistance de sirop épais. Le produit est à peu près incolore.

sque l'évaporation a été convenable, c'est-à-dire lorsque, dans le vide

à 50° ou 60°, on l'a arrêtée dès que la quantité d'eau qui distillait est devenue très faible, le sirop additionné de quelques cristaux de lévulose, se change lentement en une masse solide, composée d'aiguilles cristallines, soyeuses.

1265. Cristallisation. — Les solutions de lévulose, même très concentrées, présentant une tendance extrême à la sursaturation, le sucre en question a été considéré jusqu'à ces derniers temps comme incristallisable. On l'obtient cristallisé (MM. Jungfleisch et Lefranc) en opérant de la manière suivante.

Le point délicat est d'obtenir les premiers cristaux, ceux-ci faisant ensuite cesser la sursaturation. On observe cependant leur formation spontanée dans les sirops très purs, évaporés dans le vide jusqu'au point indiqué plus haut (§ 1264). Le mode opératoire qui permet d'avoir le plus certainement des cristaux, consiste à mettre en contact, en les agitant fortement ensemble, du sirop de lévulose incolore et convenablement évaporé, avec 3 ou 4 fois son volume d'alcool absolu et froid. Ce dernier ne dissout que peu de lévulose, mais enlève au sirop, avec quelques impuretés, l'eau qu'il peut contenir en excès. Après plusieurs lavages semblables, le résidu insoluble séparé, enfermé dans un vase exactement clos, et abandonné dans un endroit frais, fournit des cristaux qui envahissent peu à peu toute la masse.

Si l'on sature à chaud de l'alcool absolu par du lévulose, c'est-à-dire par le sirop évaporé dans le vide à 60° jusqu'à élimination complète du dissolvant, et qu'on laisse refroidir, une partie du produit se sépare pendant le refroidissement sous la forme d'un sirop épais. En ajoutant à la liqueur décantée quelques cristaux de lévulose, on voit se former en quelques jours une cristallisation en belles aiguilles incolores. Celles-ci séparées de l'alcool, sont égouttées à l'abri de l'air, lavées avec un peu d'alcool absolu froid, essorées de nouveau et desséchées sous une cloche, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

J. — Sucre de canne.

P. mol. : $C^{24}H^{22}O^{22}$ ou $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12}) = 342 = C^{12}H^{22}O^{11}$.

1266. *Synonymes :* Saccharose, sucre, sucre cristallisable. — Composé incolore, à saveur très sucrée, cristallisant en *prismes rhomboïdaux obliques* avec facettes hémiédriques, connu en Asie depuis une antiquité reculée. — *Phosphorescent* sous le choc. — *Densité :* 1,5951 à 15°. — *Point de fusion :* 180°. Forme en fondant un liquide épais, incolore, se prenant par le refroidissement en une masse vitreuse. — *Chaleur spécifique :* 0,301. — *Solubilité :* 100 parties d'eau dissolvent 128 parties de sucre à 12°,5 ; 245 parties à 45° ; 400 parties environ à 80° ; 500 parties à 100°. — *Dextrogyre ;* pouvoir rotatoire peu modifié par la dilution ou les changements de température ; $\alpha_D = + 67° 18'$.

1267. Purification. — Certains sucres en grains de première cristallisation (*premier jet*) sont formés de saccharose à peu près pur ; ils sont seulement souillés à leur surface d'une certaine quantité du liquide moins pur, dans lequel ils ont cristallisé. On les purifie plus complètement par des lavages

ués avec de l'alcool bien exempt de toute trace d'acide. Ces lavages
t être effectués à la trompe, sur un filtre formé d'un tampon de coton,
nt soin de laisser se prolonger un peu le contact du dissolvant avec le
à laver, avant de faire intervenir l'aspiration (§ 385). On peut encore
r les cristaux dans l'alcool et soumettre la masse homogène obtenue
ion de l'essoreuse (§ 368). Le produit est enfin séché dans l'étuve à
s douce température. Certains sucres très bien fabriqués ne renferment
us de 0,0001 de cendres après qu'ils ont subi ce traitement; ils sont
re sans action sur les réactifs cupro-potassiques (§ 1262).
cristallisation dans l'alcool, qu'on leur fait subir ensuite, achève la puri-
n.

68. Sucrates de chaux. — La chaux donne avec le sucre de
plusieurs combinaisons appelées sucrates de chaux, ou
régulièrement, *saccharosides calciques*. L'eau sucrée dis-
en effet, beaucoup plus abondamment la chaux que l'eau

dissout 15 grammes de sucre dans 100 grammes d'eau;
re part, on transforme 15 grammes de chaux vive en hydrate
aux pulvérulent (§ 902), on délaye ce dernier dans l'eau
e froide et on agite. Dans un contact de quelques minutes,
aux entre presque complètement en dissolution. On filtre.
queur claire, chauffée dans un tube à essais ou dans un bal-
e tarde pas à se troubler et à laisser déposer un abondant
ité de saccharoside hexacalcique. Lorsqu'on opère avec
iqueurs plus concentrées que la précédente, contenant
ur 100 de sucre par exemple, la précipitation est assez
lante pour entraîner la solidification de la masse. Dans le
tuel, le précipité présente la propriété remarquable de se
oudre par refroidissement du mélange. Il suffit, en effet,
nger le tube à essais ou le ballon dans l'eau froide, pour
e précipité disparaître rapidement et la liqueur reprendre
pidité. L'expérience peut être répétée plusieurs fois sur
même dissolution; elle est plus nette quand on chauffe au
marie et non à feu nu.
rsqu'on sépare rapidement, en filtrant à la trompe sur un
de coton préalablement chauffé, le précipité du liquide qui
gne, et qu'on le lave à l'eau distillée bouillante, on constate
te que l'eau ne le dissout plus, même après refroidisse-
Il est donc à peu près insoluble dans l'eau, mais soluble à
dans ce liquide chargé de différents saccharosides cal-

ciques. Le précipité lavé et séché présente la composition $C^{24}H^{16}Ca^6O^{22} + 6\,HO$ (M. Péligot).

La liqueur primitive froide, additionnée d'alcool, donne un précipité de *saccharoside tétracalcique* $C^{24}H^{18}Ca^4O^{22} + 8\,HO$. La même expérience, faite avec une eau sucrée non saturée de chaux, donne du *saccharoside dicalcique* $C^{24}H^{20}Ca^2O^{22} + 2\,HO$.

1269. Sucre interverti. — Sous l'influence simultanée des acides et de la chaleur, le sucre de canne fixe rapidement les éléments de l'eau et se change en des poids égaux de deux glucoses : le glucose ordinaire et le lévulose (Dubrunfant) :

$$\underset{\text{Sucre de canne.}}{C^{24}H^{22}O^{22}} + H^2O^2 = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Des deux produits de dédoublement du sucre, l'un, le glucose ordinaire, est comme lui dextrogyre, tandis que l'autre est au contraire lévogyre ; mais, comme le pouvoir rotatoire à gauche du lévulose est plus considérable que le pouvoir rotatoire à droite du glucose qui l'accompagne à poids égal, il en résulte que le mélange des deux corps est lévogyre, c'est-à-dire agit sur la lumière polarisée en sens contraire du sucre de canne qui l'a fourni. On a été conduit ainsi à donner le nom de *sucre interverti* au mélange en question.

L'interversion du sucre par les acides minéraux s'effectue avec la plus grande facilité et dans des conditions variées. Toutefois, l'altérabilité du glucose, et plus encore celle du lévulose, sont telles que certaines précautions sont indispensables si l'on veut obtenir du sucre interverti pur et incolore. Il faut limiter, en effet, la quantité d'acide, la durée de son action et la température à laquelle celle-ci s'exerce. Le procédé le plus simple est le suivant.

Dans un ballon de 250 centimètres cubes, on porte à l'ébullition 150 grammes d'eau préalablement additionnée de 1 *millième* de son poids d'acide sulfurique, soit sensiblement de 4 gouttes d'acide concentré. L'eau étant en ébullition, on arrête le feu et on projette par parties dans la liqueur 15 grammes de sucre. Celui-ci se dissout. On chauffe de nouveau, en évitant soigneusement de surchauffer les bords du vase, et on maintient une faible ébullition pendant 4 ou 5 minutes. L'interversion est

terminée. On enlève le ballon du feu, et, avec précaution, ≥ refroidit rapidement ainsi que son contenu, en le plon- dans l'eau froide. On obtient ainsi une liqueur absolument ore, si le sucre employé était pur.

ur certains usages, la petite quantité d'acide en présence e pas d'inconvénient ; mais quand il est utile de l'éliminer, oute à la dissolution froide un peu de craie en poudre et on . Il se forme du sulfate de chaux, presque complètement uble, et du gaz carbonique. Par une filtration, on élimine du e coup le sulfate de chaux et la craie ajoutée en excès. Le ct prolongé avec un excès de carbonate de chaux colore la ur. Il est même utile, en ajoutant avec précaution une solu- très étendue d'acide sulfurique, de neutraliser exactement la ion filtrée, qui est faiblement alcaline.

sucre interverti réduit à l'ébullition les réactifs cupro- ns, ce que ne fait pas le sucre de canne pur (§ 1267). D'une ère générale cependant, il fournit les réactions caractéris- s des glucoses (§ 1262). On peut en extraire du glucose ordi- (§ 1260) et du lévulose (§ 1264).

K. — Maltose.

F. mol. : $C^{24}H^{22}O^{22}$ ou $C^{12}H^{10}O^{10}(C^{12}H^{12}O^{12}) = 342 = G^{12}H^{22}O^{11}$.

Matière sucrée, *incolore*, *cristallisable* avec 2 équivalents d'eau : $C^{24}H^{22}O^{22}$ HO, observée en 1819 par de Saussure. — *Solubilité* dans l'eau considérable, dre dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique. — *Pouvoir rotatoire* : = + 139°,3. — Perd son eau de cristallisation à 100°.

1. Préparation. — Le maltose est le produit principal de la sacchari- n de l'amidon par la *diastase*, ferment albuminoïde soluble, contenu orge germée ou *malt* :

$$2(C^{12}H^{10}O^{10})^n + n\ H^2O^2 = n\ C^{24}H^{22}O^{22}.$$

ur le préparer, on commence par transformer l'amidon en empois. On fait ir dans une capsule de porcelaine 700 centimètres cubes d'eau et on dans le liquide bouillant, après l'avoir enlevé du feu, 200 grammes don ou de fécule délayés dans 200 centimètres cubes d'eau tiède (40°). gite vivement avec une spatule, de manière à obtenir un empois homo- On laisse refroidir, jusque vers 65°, la masse que l'on agite de temps en . On la mélange alors avec une macération préparée en maintenant en ct pendant une heure 12 ou 14 grammes de malt sec et pulvérisé, 80 grammes d'eau. On laisse réagir à une température comprise

entre 60° et 65°, en agitant fréquemment, pendant une heure env masse épaisse est alors devenue fluide. On porte à l'ébullition, on liqueur chaude et on l'évapore au bain-marie, en couches minces assiettes, de manière à chauffer chaque portion de produit pendant de temps possible. On pousse l'évaporation jusqu'à consistance de s

Le produit concentré est épuisé par l'alcool à 90 centièmes bouillan tant ensemble les deux liquides, laissant déposer, décantant l'alcool trant. Le dissolvant laisse insoluble la dextrine, qui s'est formée e importante en même temps que le maltose. On distille l'alcool (fig. ou fig. 142, § 226) en chauffant au bain-marie. Le résidu évaporé, à la température du bain-marie, jusqu'en consistance de sirop épai abandonné dans un lieu froid. Il cristallise parfois, mais, le plus s reste à l'état de sursaturation. Sans donc attendre la cristallisatio lève une petite portion du sirop et on la reprend par l'alcool ab lant; l'extrait alcoolique distillé et concentré au bain-marie, crist dinaire après quelques jours de repos à basse température. Il suffi à la grande masse du premier sirop les cristaux ainsi préparés, pour que la cristallisation ne tarde pas à s'effectuer. Lorsqu'elle es on essore les cristaux à la trompe, on les lave de même à l'alcool froid, qui ne les dissout pas sensiblement, et on les essore de n termine la purification par une cristallisation dans l'alcool ordinai l'alcool méthylique.

A cet effet, on dissout au bain-marie 100 grammes de maltose 30 grammes d'eau, on ajoute 260 centimètres cubes d'alcool à 90 on porte à l'ébullition et on filtre. La solution ne doit pas laisser sirop ou se troubler en refroidissant. Quand elle est froide, on une trace de maltose cristallisé; elle cristallise dès lors rapidem prend soin de l'agiter de temps en temps. On essore le produit s le lave à l'alcool méthylique. Pour avoir des cristaux un peu pl neux, on doit diminuer la concentration de la solution et abandon dans un matras bouché, pendant une quinzaine de jours.

L'alcool méthylique donne des cristaux moins nets, mais il co rapidement à la purification : on dissout 100 grammes de ma 24 centimètres cubes d'eau, au bain-marie, on ajoute 600 centim d'alcool méthylique (D = 0,810 à 20°), on porte à l'ébullition et o cristallisation s'opère assez rapidement.

Le maltose, cristallisé et essoré, est séché sous une cloche, au-d vase garni d'acide sulfurique.

Le maltose est directement fermentescible (§ 1209). Il réduit l alcalino-cuivriques (§ 1262), sans avoir subi l'action préalable des

L. — Amidon.

P. mol. : $(C^{12}H^{10}O^{10})^n = n\ 162 = n\ C^6H^{10}O^5$.

1272. *Synonymes* : Matière amylacée, fécule. — *Prin* cristallisé, déjà connu dans l'antiquité. — *Densité* :

l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. — *Décomposable* par la chaleur de fondre.

73. Préparation. — La farine de blé contient d'ordinaire des 3/5 de son poids d'amidon. Ce principe s'y trouve mé- à diverses substances, dont quelques-unes, comme le sucre gomme, sont solubles dans l'eau, tandis que les autres sont bles et constituent par leur mélange une substance particu- que l'on désigne sous le nom de *gluten*. Les propriétés plas- et fermentescibles du gluten de blé permettent de le sépa- l'amidon.

prend 60 grammes de farine de blé, on ajoute une petite ité d'eau, et, en malaxant avec les doigts, on forme une pâte , homogène et bien liée. Cette dernière qualité s'accentue ement, quand on abandonne ensuite la pâte à elle-même nt une heure. Sous un robinet d'eau, on dispose une ter- dans laquelle s'engage un tamis de crin serré. On ouvre le et et on le règle de manière à produire un filet d'eau mince lant avec une faible vitesse. On expose alors la pâte de à l'action de ce filet d'eau, en la tenant dans la main et en axant doucement, de manière à renouveler la surface sur le s'écoule le liquide. Les particules de gluten, adhérentes elles, emprisonnent les grains d'amidon, mais ne leur sont colées; ceux-ci se trouvent dès lors entraînés par l'eau, qui t laiteuse, traverse le tamis et se rend dans la terrine. La l'abord blanche, se colore de plus en plus en gris jaunâtre, à l'eau des quantités d'amidon décroissantes. Lorsque la est devenue élastique et que l'eau s'écoule à sa surface en limpide, elle peut être considérée comme du gluten ne nt qu'une fort petite proportion d'amidon.

lques fragments de gluten sont entraînés par l'eau, surtout âte a été prise trop molle et a été trop fortement malaxée ntact de l'eau; les portions volumineuses sont arrêtées par is, mais d'autres traversent celui-ci avec l'eau amidonnée. les séparer, on agite le contenu de la terrine, on le passe veau, mais lentement, à travers le tamis, puis on l'intro- ans un vase à précipiter, où on l'abandonne au repos. lon, qui est relativement dense, se dépose le premier et va au fond du vase une masse blanche assez compacte. La e qui se dépose en dernier lieu est plus mélangée de pe-

tits fragments de gluten qui la teintent sensiblement; on peut séparer partiellement en décantant la liqueur avant son éclaircissement par le dépôt.

L'amidon délayé dans l'eau est alors lavé à l'eau par décantation, puis versé sur une toile où il s'égoutte; la toile est ensuite roulée en un nouet que l'on tient comprimé pendant vingt-quatre heures dans des feuilles de papier buvard, entre des briques poreuses. Celles-ci enlèvent par capillarité la plus grande partie de l'eau qui imbibait l'amidon. Le nouet est ensuite séché à l'air libre.

Le produit obtenu reste souillé de gluten. Si l'on veut copier plus fidèlement la préparation industrielle de l'amidon, on abandonne à l'air l'amidon délayé dans l'eau. Le mélange entre bientôt en fermentation : les matières azotées, qui constituent pour la plus grande partie le gluten, entrent en putréfaction et se dissolvent. On lave ensuite le produit à l'eau et on le sèche comme il a été dit. En ajoutant au liquide à fermenter du liquide provenant d'une fermentation analogue, des *eaux sûres*, on l'ensemence de microbes de la putréfaction du gluten, et celle-ci se déclare immédiatement.

1274. Action de l'eau sur l'amidon. — A froid, l'eau n'agit pas sensiblement sur l'amidon ordinaire ; mais, lorsqu'on chauffe lentement dans un ballon de l'eau tenant en suspension fort peu d'amidon, à partir de 60° à 70°, les grains d'amidon se gonflent énormément, sans se dissoudre ; l'expérience est plus nette lorsque le liquide ne tient en suspension que la quantité d'amidon nécessaire pour le rendre à peine laiteux. Chacun des grains absorbe ainsi un volume d'eau égal à 25 ou 30 fois son volume primitif, et le liquide perd de sa fluidité. Quand la proportion d'amidon est suffisante, la liqueur devient épaisse, les globules gonflés entrant en contact; par refroidissement, elle se change en une masse gélatineuse et translucide, qui constitue l'*empois*. Sous cette forme, l'amidon est beaucoup plus propre à entrer en réaction.

En chauffant à l'ébullition, une portion de l'amidon se transforme en *amidon soluble* dans l'eau, mais la plus grande partie n'est pas modifiée et reste en suspension, sous la forme de flocons très fins, traversant les filtres de papier.

. Transformation de l'amidon en glucose (§ 1259).

Transformation de l'amidon en maltose (§ 1271).

Transformation de l'amidon en dextrine. — L'amidon se change ières sucrées, en passant par l'intermédiaire de divers principes dési- us le nom générique de *dextrines*. Ceux-ci prennent naissance, en emps que du glucose ou du maltose, dans le dédoublement de l'amidon acides ou par la diastase du malt ; ils ont la même composition centé- que l'amidon, mais des poids moléculaires plus faibles; ils sont des charides d'un ordre moins élevé :

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^n} + H^2O^2 = \underset{\text{1re dextrine.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-1}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}};$$

$$\underset{\text{1re dextrine.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-1}} + H^2O^2 = \underset{\text{2e dextrine.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-2}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}};$$

$$\underset{\text{2e dextrine.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-2}} + H^2O^2 = \underset{\text{3e dextrine.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-3}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}, \text{ etc.}$$

$$\underset{\text{Amidon.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^n} + H^2O^2 = \underset{\text{Dextrine.}}{(C^{12}H^{10}O^{10})^{n-2}} + \underset{\text{Maltose.}}{C^{24}H^{22}O^{22}}.$$

changer l'amidon en dextrines, on mélange 100 grammes d'amidon ou e, avec 30 grammes d'eau préalablement additionnée de 0gr,20 d'acide ., soit 5 gouttes. On fait une pâte que l'on étale sur une assiette, et isse sécher à l'air libre. Après dessiccation, on pulvérise le produit étend en couches minces sur des assiettes, qu'on chauffe à 120°, pen- e heure, dans une étuve (§ 130, fig. 78). Le produit est alors devenu dans l'eau et s'est légèrement coloré en jaune ; c'est la dextrine com- e. Il ne contient plus d'amidon, car si l'on ajoute de l'eau iodée à sa diluée, celle-ci ne se colore plus en bleu (§ 1278), mais en (Payen). Il renferme une proportion assez forte de glucose et un peu n soluble.

dissout dans 4 fois son poids d'eau, on filtre au papier la solution use obtenue, puis on la verse doucement, en filet mince, dans 6 fois ume d'alcool à 95 centièmes, qu'on agite vivement. Les dextrines se ent en flocons, tandis que le glucose se dissout dans l'alcool dilué. On e sur un filtre le produit insoluble, on le lave à l'alcool, on l'essore pression entre des doubles de papier buvard, et on laisse évaporer dans une atmosphère privée d'humidité.

paration des diverses dextrines les unes des autres constitue une opé- élicate.

8. Action de l'iode. — Au contact de l'iode, l'amidon se orme en une substance d'un beau bleu, que l'on désigne e nom incorrect d'*iodure d'amidon*. Les grains d'amidon,

aussitôt, et l'iodure d'amidon étant soluble, l
limpide. Si l'on prend quelques gouttes du n
ajoute un excès d'empois, la masse se décolor
qu'une très légère teinte rosée. Un excès d'ami
sensibilité de la réaction.

Si l'on chauffe l'eau tenant en dissolution l'
vers 65° le produit se décolore; en plongeant en
l'eau froide, à mesure que la température s'aba
bleue reparaît; le double phénomène peut êt
sieurs fois, mais il va en s'affaiblissant. L'additio
azotique à la liqueur chaude reproduit égalem
Au contraire, en présence de l'alcool, l'iodur
forme pas, même à froid.

La solution aqueuse d'iodure d'amidon laisse
sous la forme de flocons bleus, quand on l'addit
de calcium ou de sulfate de soude.

M. — Celluloses.

P. mol. : $(C^{12}H^{10}O^{10})^n = n\,162 = (C^6H^{10}$

1279. Substances diverses, *incolores*, très voisines par leurs pro
la plupart des réactifs, constituant pour une grande partie
Densité : 1,45 environ.

M. Schweizer). Ce réactif se prépare, soit en dissolvant dans l'ammo-
de l'oxyde de cuivre hydraté, précipité et lavé, soit en faisant écouler
urs reprises de l'ammoniaque sur de la tournure de cuivre exposée
n de l'oxygène de l'air, soit même en ajoutant un excès d'ammoniaque
de cuivre en dissolution dans l'eau. La présence des sels étrangers
nt la solubilité, le premier de ces procédés est le meilleur.
u'on introduit des flocons d'ouate de coton dans le réactif, et qu'on
matière se gonfle, prend une apparence gommeuse, puis se dissout.
geant suffisamment la liqueur, celle-ci devient visqueuse. La solution
de beaucoup d'eau et additionnée d'alcool, laisse précipiter la cellu-
lle contient. Il en est de même quand on la mélange avec les solutions
lcalins. Lorsqu'on ajoute un excès d'acide chlorhydrique dilué, la li-
décolore et laisse déposer des flocons blancs de cellulose amorphe,
rifie par des lavages à l'eau acidulée, puis à l'eau pure.

. Action de l'acide azotique. — La cellulose étant un polyatomique, peut se combiner aux acides pour former ers. En particulier, elle forme avec l'acide nitrique des ou cellulosides nitriques, qui sont importants par leurs tions :

Celluloside hexanitrique $C^{48}H^{28}O^{28}(AzHO^6)^6$,
Celluloside octonitrique $C^{48}H^{24}O^{24}(AzHO^6)^8$,
Celluloside décanitrique $C^{48}H^{20}O^{20}(AzHO^6)^{10}$, etc.

composés, dont les propriétés sont très voisines mais non ues, forment par leurs mélanges les matières explosibles a désignées sous les noms de *coton-poudre*, *poudre-coton*, *coton*, *pyroxyle*, *nitro-cellulose*, etc. Les plus explosibles s plus riches en acide (Schœnbein). Nous nous arrêterulement à ces derniers et au produit dans lequel domine loside octonitrique; celui-ci convient surtout pour la tion du collodion (M. L. Ménard).

. *Coton-poudre.* — On se sert d'ouate de coton cardé, bien et desséchée. On fait un mélange de 1 volume (20 centi- cubes) d'acide azotique fumant, de densité 1,5 et bien de vapeurs nitreuses, avec 3 volumes (60 centimètres d'acide sulfurique monohydraté. On laisse refroidir comnt ce mélange, puis on y plonge le coton (4 grammes), en avec une baguette de verre afin de faire pénétrer le dans la masse spongieuse. On n'introduit le coton que par

petites portions, pour éviter l'échauffement. On laisse en contact, en ayant soin d'agiter de temps en temps avec la baguette, et de couvrir le vase avec une lame de verre. L'éthérification par l'acide azotique se produit, et l'acide sulfurique, en absorbant l'eau mise en liberté, empêche le réactif de s'affaiblir. On doit manier avec précaution le mélange acide; son action sur la peau ou les vêtements est dangereuse (§ 575). Après une ou deux heures, on sort le coton du bain, on l'exprime entre deux soucoupes que l'on comprime l'une dans l'autre, puis on porte le coton dans l'eau froide où on le lave; on termine le lavage dans un courant d'eau et en laissant séjourner le coton-poudre dans ce liquide, afin d'éliminer toute trace d'acide. On exprime et on sèche à l'air libre. Le coton, en se transformant, a pris un toucher rude.

Si l'on se propose d'obtenir un produit très explosible, il est bon de prolonger l'action du réactif pendant 24 heures, afin de laisser l'éthérification s'accomplir jusque dans l'intérieur des fibres. On peut alors diminuer la consommation d'acide, qui est toujours considérable, en plongeant d'abord le coton dans un mélange ayant déjà servi et par conséquent un peu affaibli, puis en le transportant, après une heure d'immersion, dans un mélange d'acides, nouveau et refroidi, où on l'abandonne jusqu'au lendemain. Le séjour dans la liqueur acide doit être prolongé pendant un temps plus long encore lorsque la température est basse.

Le coton-poudre s'enflamme par la chaleur, à partir de 120°, et par le choc. C'est un explosif dangereux; il ne doit pas être conservé en provision notable, du moins à l'état sec. Sa résistance à l'action d'un très grand nombre de réactifs, le fait employer avantageusement dans les laboratoires comme substance filtrante; pour éviter tout accident, on doit le garder dans des flacons, avec de l'eau qui le recouvre entièrement.

1283. *Fulmi-coton pour collodion.* — D'après ce qui a été dit plus haut, lorsqu'on prépare le fulmi-coton pour collodion, l'action de l'acide ne doit pas être poussée aussi loin : on plonge 55 grammes de coton, cardé et sec, dans un mélange refroidi vers 30° de 1000 grammes d'acide sulfurique monohydraté et de 500 grammes d'acide azotique ordinaire (D = 1,38); après 35 ou 36 heures, on sépare le fulmi-coton, on l'exprime, on le lave et on le sèche comme il a été dit pour le coton-poudre (§ 1282).

fulmi-coton est insoluble dans l'alcool et insoluble dans l'é-
mais soluble dans les deux véhicules mélangés : la dissolution
obtenue forme le collodion. Vient-on, en effet, à placer du
i-coton, dans deux ballons, d'une part avec de l'alcool,
re part avec de l'éther pur (§ 1239), les deux échantillons ne
pas altérés ; il n'en est plus de même quand on mélange les
nus des ballons, le fulmi-coton disparaissant alors très ra-
ment. Le dissolvant à employer pour préparer le collodion
n mélange de 20 grammes d'alcool à 95 centièmes et
ammes d'éther pur ; avec 5 grammes de fulmi-coton, il donne
dissolution légèrement visqueuse. La présence d'une plus
proportion d'alcool ou d'éther modifie les propriétés de la
ule de fulmi-coton, que le collodion exposé à l'air laisse en
porant. Cette pellicule devient plus élastique et plus tenace
d on ajoute au mélange précédent 7 grammes d'huile de
-

84. Action de l'acide sulfurique. — Sous l'action prolongée
acide sulfurique, la cellulose se change successivement en
lose modifiée, que l'iode colore en bleu, puis en cellulose
le, puis encore en une sorte de dextrine spéciale, et enfin
n glucose fermentescible, le *sucre de chiffons* (Braconnot).
s premières de ces transformations trouvent leur application
la fabrication du *parchemin végétal* (MM. Poumarède et
er) ; cette intéressante substance est due, en effet, à l'action
gée de l'acide sulfurique sur le papier, lequel est constitué
es fibres de cellulose : la cellulose modifiée par l'acide imprè-
e feutre du papier, elle produit sur lui une sorte d'encollage,
transforme en une masse plus homogène, présentant l'aspect
squ'à un certain point, les propriétés du parchemin animal.
ur préparer le papier parchemin, on fait usage d'acide sul-
ue dilué de la moitié de son volume d'eau : on verse peu à
t en agitant 110 grammes (2 volumes) d'acide sulfurique
ntré dans 30 grammes (1 volume) d'eau. On place le mé-
refroidi dans une assiette ou, si l'on opère plus en grand,
une cuvette à photographie, et on immerge une feuille de
à filtrer blanc. Après une demi-minute ou une minute de
t, on enlève la feuille de papier avec deux baguettes de
on la laisse égoutter un peu, puis on la transporte dans

une terrine pleine d'eau. Tandis qu'une feuille de papier à filtrer qui n'a pas subi l'action préalable de l'acide, perd au contact de l'eau toute solidité et se déchire dès qu'on l'agite un peu vivement, le papier modifié par l'acide est devenu résistant et peut être lavé à grande eau, sans précautions spéciales. On le lave donc longuement, jusqu'à ce que le liquide de lavage cesse de devenir acide; on le laisse ensuite séjourner pendant une heure dans de l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque; enfin on le lave de nouveau dans un vase plein d'eau qui se renouvelle constamment. Après dessiccation, il a pris sensiblement l'apparence du parchemin animal; cette apparence se modifie d'ailleurs notablement lorsqu'on remplace le papier à filtrer par d'autres papiers.

Le papier parchemin, imprégné, alors qu'il est humide, d'un peu d'eau iodée, se colore en bleu. Il sert dans les laboratoires comme membrane de dialyseurs (§ 293).

N. — Phénol ordinaire.

P. mol: $C^{12}H^6O^2$ ou $C^{12}H^4(H^2O^2) = 94 = 4$ vol. $= C^6H^6O$.

1285. *Synonymes :* Acide phénique, alcool phénylique, hydrate de phényle, acide carbolique. — *Composé incolore, à odeur caractéristique, cristallisable* en aiguilles prismatiques rhomboïdales, découvert par Runge. — *Densité :* 1,065 à 18°. — *Point de fusion :* 42°. — *Point d'ébullition :* 182°. — *Solubilité :* 1 partie dans 15 parties d'eau à 16°-17°; miscible à l'alcool absolu et à l'éther. — *Caustique.*

1286. Préparation. — Le phénol existe dans le goudron de houille. On l'extrait des portions de ce goudron qui distillent entre 150° et 200°; celles-ci en contiennent des quantités variables avec la nature de la houille dont elles proviennent. On les agite vivement avec 1/6e de leur volume de lessive de soude, en maintenant pendant quelque temps au bain-marie le vase qui les contient. Le phénol et ceux de ses homologues qui l'accompagnent se dissolvent dans l'alcali, à l'état de phénols sodés. On laisse déposer, on décante le goudron insoluble, on ajoute au liquide alcalin un volume d'eau tiède, égal à celui du goudron traité, et on agite de nouveau. La naphtaline et divers autres carbures existant dans le goudron, bien qu'ils soient insolubles dans l'eau, sont entrés d'abord en dissolution dans la liqueur aqueuse fortement chargée de phénols sodés; ces carbures se précipitent ensuite par la dilution. Après les avoir séparés autant que possible, on filtre la solution alcaline sur un papier mouillé, et on acidule la liqueur limpide par l'acide chlorhydrique. Il se fait du chlorure de sodium, et le phénol mis en liberté se sépare sous forme huileuse.

t alors fort impur et mélangé surtout de crésylol, ainsi que d'autres s. On le décante, on l'introduit dans un petit appareil distillatoire (§ 235, 4) et on le soumet à la distillation fractionnée. L'eau passe d'abord es produits les plus volatils, qui entraînent des proportions croissantes énol. On recueille à part ce qui bout entre 180° et 188°. A des tempés plus élevées, on recueille le crésylol et les autres homologues du l.

iquide distillant entre 180° et 188° est abandonné à basse température endant un certain temps; le phénol cristallise. On décante l'eau mère, ore les cristaux et on les exprime. On soumet enfin le produit à une le distillation fractionnée, en recueillant comme phénol pur ce qui exactement au point d'ébullition de ce composé.

I. — PHÉNOL TRINITRÉ

P. mol. : $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2 = 229 = C^6H^3(AzO^2)^3O$.

Synonymes : Acide picrique, acide carbazotique, amer de Welter. — Composé *clair*, à saveur très amère, *cristallisé* en lamelles rectangulaires, découvert Hausmann en 1788. — *Densité :* 1,813. — *Point de fusion :* 122°,5. — *Détoquand* on le chauffe brusquement. — *Solubilité :* 1 partie dans 86 parties d'eau ; dans 26 parties d'eau à 77° ; plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. — *tion acide* énergique.

8. Préparation. — L'acide azotique transforme le phénol rivés nitrés, résultant de la substitution à l'hydrogène de u plusieurs molécules de vapeur nitreuse ; parmi ces com-, le plus intéressant est le phénol trinitré ou acide picrique. peut préparer l'acide picrique en faisant bouillir le phénol l'acide azotique, mais ce mode opératoire n'est pas sans r, et il donne lieu fréquemment à des explosions. On évite -ci en commençant la réaction avec de l'acide azotique dilué, n ajoutant peu à peu de l'acide plus concentré. Mais le prosuivant est préférable.

s un matras de 125 centimètres cubes, on introduit 30 gramphénol cristallisé, liquéfié par la chaleur, et 30 grammes e sulfurique concentré. On agite pour mélanger et on chauffe nt quelque temps au bain-marie. L'acide et le phénol se nent pour former des acides phényl-sulfuriques isomères :

$$C^{12}H^6O^2 + S^2H^2O^8 = C^{12}H^4,S^2H^2O^8 + H^2O^2.$$

squ'une petite portion du produit, prélevée à l'extrémité baguette, donne avec l'eau une liqueur limpide, la combi-

naison est effectuée. On laisse refroidir le liquide, puis on le verse doucement et en agitant dans un matras de 500 centimètres cubes, contenant 120 grammes d'eau. On ajoute 75 grammes d'acide azotique ordinaire; la réaction s'opère spontanément pendant quelques instants. On chauffe ensuite tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, et enfin on laisse refroidir. L'acide picrique, formé par l'action de l'acide azotique sur les acides phényl-sulfuriques, se solidifie. On décante la liqueur, on essore les cristaux, on les lave avec un peu d'eau froide, puis on les dissout à la température du bain-marie, dans 20 fois leur poids d'eau; on filtre et on laisse cristalliser par refroidissement. Les cristaux égouttés sont séchés à l'air libre.

Pour purifier complètement l'acide picrique, on le sature exactement, dans l'eau bouillante, par la lessive de soude, et on laisse refroidir; le picrate de soude cristallise. On purifie ce sel en répétant la cristallisation, puis on le décompose par l'acide sulfurique dilué et on fait cristalliser de nouveau l'acide picrique mis en liberté.

L'acide picrique est une matière tinctoriale usitée. Il suffit de plonger de la soie ou de la laine dans sa dissolution aqueuse chaude, pour que les fibres animales fixent la matière colorante et la gardent ensuite après des lavages à l'eau froide.

Lorsqu'on dissout 1 partie d'acide picrique et 2 parties de cyanure de potassium dans 9 parties d'eau et qu'on chauffe, la liqueur prend une belle coloration rouge pourpre, et se garnit de cristaux par le refroidissement. Les cristaux sont de l'*isopurpurate de potasse*, $C^{16}H^4KAz^5O^{12}$, composé doué de propriétés explosibles.

3.

ALDÉHYDES.

A. — Aldéhyde ordinaire.

P. mol. : $C^4H^4O^2 = 44 = 4$ vol. $= C^2H^4O$ ou CH^3,COH.

1289. *Synonymes :* Aldéhyde acétique, éthylal, hydrure d'acétyle. — *Liquide* incolore, *très mobile*, à odeur suffocante et par Dœbereiner en 1821. — *Densité :* 0,805 à 0°; 0,781 à 20°,8. — *Miscible* avec l'eau, l'alcool et l'éther.

). Préparation. — On extrait industriellement l'aldéhyde des pro-
rès volatils que l'on sépare dans la rectification de l'alcool ordinaire.
éparation de ce composé dans les laboratoires est relativement peu
geuse. On peut l'effectuer cependant par oxydation ménagée, ou plus
ment, par déshydrogénation de l'alcool ordinaire (Dœbereiner) :

$$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2.$$

ent d'oxydation le plus usité est l'acide chromique.
place 15 parties de bichromate de potasse concassé dans un ballon de
s dimensions, portant un bouchon traversé par deux tubes : un tube à
oir, effilé par le bas, pénétrant jusque vers le fond du ballon, et un
rge, coudé, mettant le ballon en communication avec un réfrigérant
big, à large surface et bien refroidi. Le réfrigérant se termine par
lon tubulé, disposé comme récipient, et entouré de glace. On fait
lange de 15 parties d'alcool, 60 parties d'eau et 20 parties d'a-
lfurique, en versant peu à peu ce dernier réactif dans les deux pre-
réunis. Après refroidissement, on introduit le mélange dans un flacon
net inférieur, disposé de manière à laisser écouler peu à peu son con-
ans le ballon, par le tube à entonnoir. La disposition de l'appareil est
ensiblement celle de la figure 314 (§ 1227). On chauffe le ballon au bain-
vers 60°, puis on laisse tomber goutte à goutte le liquide acide sur le
mate de potasse chaud. L'acide chromique, mis en liberté par l'acide
que, réagit énergiquement sur l'alcool, qu'il change en aldéhyde
si en acide acétique; en même temps, des composés résultant de
de ces derniers, soit entre eux, soit avec l'alcool, prennent naissance.
n s'accompagnant d'un dégagement de chaleur énergique, une distil-
vive s'effectue. On règle l'écoulement du liquide acide, de manière à
la condensation d'un liquide aussi volatil que l'aldéhyde.
roduit complexe de l'oxydation ainsi pratiquée, étant ensuite soumis
stillation fractionnée, en faisant usage d'un appareil à boules (§ 239),
ueille à part les portions qui bouillent au-dessous de 50°, en les
sant avec soin par une réfrigération dans la glace. On élimine ainsi
, l'acide acétique, l'éther acétique, ainsi que la plupart des produits
aires, qui restent dans le ballon, et on obtient un liquide très riche
éhyde.
isoler l'aldéhyde pur, on ajoute à ce liquide 3 ou 4 fois son volume d'éther
blement lavé à l'eau et desséché (§ 1239), puis on place le mélange dans
on entouré de glace, et, au moyen d'un tube de verre plongeant jusqu'au
n y dirige un courant de gaz ammoniac sec. L'aldéhyde et l'ammo-
se combinent pour former l'*aldéhydate d'ammoniaque*, $C^4H^4O^2,AzH^3$,
dépose en cristaux incolores, tandis que l'éther retient en dissolution
atières étrangères. On égoutte les cristaux, on les lave avec un peu
pur et sec, puis on les sèche à l'air entre deux feuilles de papier.
déhydate d'ammoniaque est décomposé par l'acide sulfurique dilué, en
t du sulfate d'ammoniaque et de l'aldéhyde pur. On opère d'ordi-
cette décomposition dans un appareil distillatoire, à réfrigérant entouré

de glace; il vaut mieux encore diriger les vapeurs dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant (fig. 83, § 145) de glace pilée et de sel (§ 145). On dissout 1 partie d'aldéhydate d'ammoniaque dans 2 parties d'eau, et on ajoute 3 parties d'acide sulfurique, préalablement dilué de 4 parties d'eau et refroidi. On chauffe au bain-marie pour provoquer la distillation, mais sans aller jusqu'à 100°. On rectifie enfin l'aldéhyde sur du chlorure de calcium.

I. — ALDÉHYDE TRICHLORÉ OU CHLORAL

P. mol. : $C^4HCl^3O^2 = 147,5 = 4\ vol. = C^2HCl^3O$.

1291. *Synonymes :* Hydrure de trichloracétyle. — *Liquide* incolore, à odeur irritante, découvert par Liebig en 1832. — *Densité :* 1,518 à 0°. — *Point d'ébullition :* 97°. — *Soluble* dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

1292. PRÉPARATION. — Le chloral est l'un des produits de la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'aldéhyde. Il s'obtient d'ordinaire dans l'action du chlore, non pas sur l'aldéhyde, mais sur l'alcool; celui-ci subit d'abord une déshydrogénation qui le change en aldéhyde,

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2HCl,$$

composé sur lequel le même élément exerce ensuite son action de substitution :

$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = C^4HCl^3O^2 + 3HCl.$$

La réaction est en réalité plus complexe que ne l'indiquent les formules précédentes. L'acide chlorhydrique gazeux, qui est engendré en grande proportion, agit sur l'alcool non altéré, et le change en éther chlorhydrique (§ 1222), gazeux à la température de l'expérience. De plus, si la substitution précitée est celle qui prédomine, elle n'est cependant pas la seule qui s'effectue. Enfin, les différents corps en présence donnent lieu, entre eux, à des réactions secondaires nombreuses.

L'appareil dans lequel on opère se compose (fig. 318) d'un vase producteur de chlore C, suivi de deux flacons laveurs L et L', garnis tous deux d'acide sulfurique concentré, destiné à dessécher le gaz. Le chlore sec est dirigé par un tube coudé *t* au fond d'un ballon B disposé dans un bain-marie et contenant de l'alcool à 96 centièmes. Les gaz sortant de ce ballon traversent un réfrigérant RR' disposé à reflux, qui ramènera dans le ballon l'alcool entraîné sous forme de vapeur; ils se rendent ensuite dans un flacon laveur N, contenant de l'eau à laquelle ils cèdent l'acide chlorhydrique dont ils sont chargés. Pour éviter que, par absorption, le liquide du flacon N ne remonte par le réfrigérant dans le ballon, on interpose un autre flacon V, de même volume que N et susceptible, par conséquent, d'arrêter tout le contenu de celui-ci. Les gaz sortant de l'appareil entraînent un peu de chlore; ils sont dirigés par un tube dans une cheminée à fort tirage; on ne doit pas oublier cependant que

rencontrer aucune flamme parce qu'ils sont rendus combustibles,
a plus grande partie de l'opération, par des volumes considérables
r d'éther chlorhydrique. Ce dernier corps peut d'ailleurs être con-
recueilli (§ 1222).

passer le chlore d'abord dans l'alcool froid, et on pousse le courant
ussi rapidement que s'opère la dissolution du gaz dans le liquide.
'absorption se ralentit, on élève un peu la température tout en
ant l'action du gaz. Le poids d'un litre de chlore étant 3 grammes
les formules précédentes montrent que le dégagement gazeux doit
ongé pendant fort longtemps, pour que le résultat soit atteint. A
que l'absorption diminue de rapidité, on chauffe davantage et on
porter le bain-marie à l'ébullition. Parfois, lors des interruptions,
r refroidie abandonne de beaux cristaux incolores d'*alcoolate de*

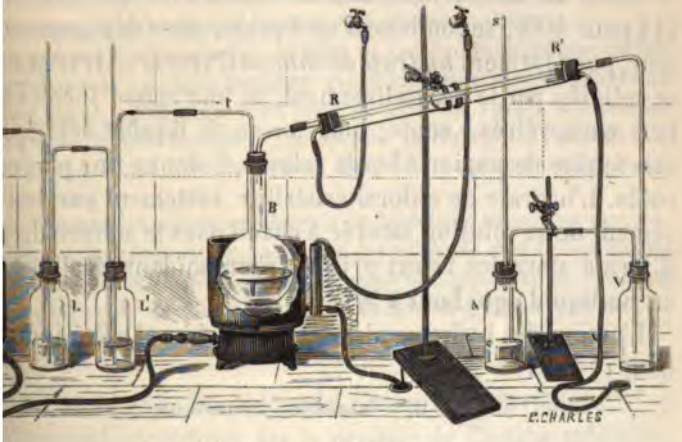


FIG. 318. — Préparation du chloral.

$C^4HCl^3O^2$,$C^4H^6O^2$; ce composé peut être isolé et utilisé directement
enir le chloral, mais en le liquéfiant par la chaleur et en continuant
asser le courant gazeux, on transforme en chloral l'alcool qui
ns sa composition.

n du chlore terminée, on verse peu à peu et en agitant, dans le pro-
de, un volume double d'acide sulfurique concentré. Ce réactif détruit
ut tous les composés autres que le chloral, les *acétals chlorés*
ement, qui existent dans le mélange. On distille la masse obtenue
. § 226). Le chloral passe au voisinage de 100°; en se condensant,
abondamment le gaz chlorhydrique qui s'échappe en même temps
apeurs. On distille une seconde fois le produit sur l'acide sulfurique
é (2 fois son volume), puis on le rectifie sur de la chaux, afin de
ide chlorhydrique qui le souille. On termine par une distillation frac-
en recueillant le liquide bouillant vers 99°.

e sulfurique, mis en contact prolongé avec le chloral, transforme

celui-ci en un polymère solide, le *choral insoluble* $(C^4HCl^3O^2)^n$. Ce corps ayant la propriété de régénérer le chloral par l'action de la cha utilise souvent ses propriétés pour purifier le chloral. On laisse dou duit brut en contact avec l'acide sulfurique pendant quarante-huit he sépare la masse solide formée, on la lave à l'eau, on la sèche à basse rature, enfin on la soumet à la distillation ; vers 180°, elle se détruit nant des vapeurs de chloral. Le liquide provenant de la condensatio dernières, est ensuite rectifié sur la chaux.

L'acide chlorhydrique provoque, comme l'acide sulfurique, la p sation du chloral. Il est donc nécessaire de l'éliminer complètemen veut conserver le chloral liquide. Il faut pour cela répéter plusieurs distillations sur la chaux.

1293. Le chloral agité dans un ballon avec une molécul (14 pour 100), se combine à ce liquide, avec dégagement leur, pour former l'*hydrate de chloral* $C^4HCl^3O^2 + H^2O^2$. Le m se solidifie par le refroidissement en une masse incolore taux enchevêtrés ; coulé, sous forme de liquide déjà épai une feuille de papier à bords relevés, il donne une plaque roïde. L'hydrate de chloral cristallise nettement par le re sement de sa solution saturée à chaud dans le sulfure de ca il forme alors des beaux prismes rhomboïdaux, fusibles v en un liquide qui bout à 97°,5.

L'action des hydrates alcalins sur le chloral a été indiqu haut (§ 1184).

B. — Aldéhyde benzoïque.

P. mol. : $C^{14}H^6O^2 = 106 = 4$ vol. $= C^7H^6O$ ou C^6H^5,COH.

1294. *Synonymes :* Essence d'amandes amères, hydrure de benzoyle, benzyl quide *incolore*, doué d'une *odeur spéciale* et caractéristique, découvert en Martrès. — *Densité :* 1,063 à 0° ; 1,050 à 15°. — *Point d'ébullition :* 179°,3 *bilité :* 1 partie dans 300 parties d'eau froide ; miscible à l'alcool et à l'é

1295. Préparation par les amandes amères. — Les amandes contiennent, séparés l'un de l'autre dans leurs tissus, deux p l'*amygdaline* $C^{40}H^{27}AzO^{22}$, composé cristallisable, et l'*émulsine*, ferm minoïde. Mis en contact dans une même dissolution aqueuse, ces de réagissent ; l'amygdaline est détruite, avec fixation d'eau, en donnan cose, de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + 2\,H^2O^2 = 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^2AzH + C^{14}H^6O^2.$$

L'émulsine s'altérant, comme la plupart des corps albuminoïdes, à 70°, la réaction ne s'accomplit qu'aux températures inférieures à cett

eu des amandes amères, il est préférable d'employer le tourteau les amères, résidu de l'expression des amandes dont on a retiré rasse. On pulvérise ce tourteau, on en délaye 12 parties avec 120 d'eau bouillante dans la cucurbite d'un alambic (fig. 143, § 229), on et on maintient en ébullition pendant une demi-heure; l'émulsine est mais les cellules végétales se gonflent, ce qui favorisera plus tard la ı. Après refroidissement, on ajoute 1 partie de tourteau, délayée dans parties d'eau froide, on agite pour rendre la masse homogène, et on n contact pendant vingt-quatre heures : l'émulsine non altérée, ainsi iite, suffit pour provoquer le dédoublement de toute l'amygdaline. On ; la vapeur d'eau entraîne l'acide cyanhydrique avec l'aldéhyde ben- ; on s'arrête dès que le liquide distillé est sans odeur. Lorsque cela est le, la distillation par la vapeur d'eau doit être préférée à la distillation ıu. Le liquide recueilli, séparé mécaniquement de l'essence, est soumis nouvelle distillation: les premières portions qui passent entraînent yde dissoute et celle-ci peut dès lors être séparée facilement.

sence enlève à l'eau une petite portion de l'acide cyanhydrique. Ce fait en évidence si l'on agite quelques gouttes d'essence récente avec de lcaline, et si, après avoir filtré cette dernière et l'avoir additionnée nélange de sulfate ferreux et de sulfate ferrique, on l'acidule par chlorhydrique : du bleu de Prusse, insoluble dans ce dernier réactif, tre aussitôt.

sence d'amandes amères peut fournir de l'aldéhyde benzoïque pur, par nédiaire de la combinaison que forme cet aldéhyde avec le bisulfite de § 1298). On sépare l'acide cyanhydrique qu'elle renferme en la faisant r avec de l'oxyde de mercure, qui se change en cyanure, puis en dis-

)6. Préparation par l'éther benzylchlorhydrique. — er benzylchlorhydrique est le produit de l'action ménagée, effectuée à chaud, du chlore sur le toluène. Saponifié es alcalis (Cannizzaro), par l'hydrate de chaux notam- cet éther donne un chlorure et de l'alcool benzylique)² ou $C^{14}H^{6}(H^{2}O^{2})$:

$$C^{14}H^{6}(HCl) + CaO,HO = CaCl + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

oxydation ménagée, au moyen de l'acide azotique, l'alcool lique est changé en aldéhyde correspondant, c'est-à-dire en yde benzoïque :

$$C^{14}H^{8}O^{2} + O^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

deux réactions peuvent être effectuées simultanément.

s un ballon mis en communication avec un réfrigérant dis-

l'aldéhyde en même temps que les traces d'ét
drique qui ont échappé à la réaction. Le produ
est purifié par combinaison avec le bisulfite de

1297. PRÉPARATION PAR UN BENZOATE ET U
distillation sèche d'un mélange, à molécules éga
chaux et de formiate de chaux, donne l'aldéhyd

$$C^{14}H^{5}CaO^{4} + C^{2}HCaO^{4} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}O$$

Cette réaction est générale pour la producti

On mélange intimement 50 grammes de b
23 grammes de formiate de chaux, exactemen
vérisés. On introduit le mélange dans la corn
reil distillatoire (fig. 140, § 224), et on le chau
sombre. De l'aldéhyde benzoïque impur passe
il peut être purifié par combinaison avec le
(§ 1298).

1298. COMBINAISON AVEC LE BISULFITE DE SOUDE. — La
forment, avec les bisulfites alcalins, des combinaisons
cas actuel, le bisulfite de soude donne le meilleur résu

Quand on agite l'aldéhyde benzoïque avec 3 ou 4
solution de bisulfite de soude, bien saturée d'acide su
1,231 (27° Baumé), le mélange s'échauffe et dépose bien
cristallines d'une combinaison répondant à la formule

benzoïque pur, qui passe avec de l'eau, le sulfite neutre de soude ne sant avec lui aucune combinaison. On sépare l'aldéhyde de l'eau, on le e avec du chlorure de calcium sec, on le décante et on le rectifie rature fixe.

C. — Acétone.

$$P.\,mol. : C^6H^6O^2 = 58 = 4\,vol. = C^3H^6O.$$

nonymes : Diméthylkétone, éther pyroacétique. — *Aldéhyde secondaire*, li- *incolore*, très mobile, à odeur agréable, découvert par Courtenvaux en — *Densité :* 0,814 à 0°. — *Point d'ébullition :* 56°,3. — *Miscible* avec l'eau, l et l'éther.

O. Préparation. — Certains acétates, décomposés par la

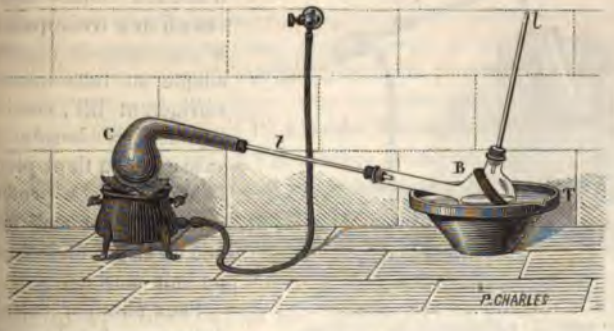


Fig. 319. — Acétone.

ur, donnent de l'acétone (Chénevix); tels sont en particulier étates de chaux, de fer et de plomb :

$$2C^4H^3CaO^4 = C^6H^6O^2 + C^2O^4, 2CaO.$$

introduit dans une cornue de grès C (fig. 319) de 125 centi- s cubes, 60 grammes d'acétate de chaux sec; on dispose la e sur un fourneau, et on la ferme avec un bouchon que se un tube de verre *t*, un peu large. Celui-ci est adapté par utre extrémité à un récipient tubulé B, plongé dans l'eau . On porte doucement la cornue au rouge. L'acétone se nse dans le récipient avec de l'eau et divers produits pyro- La réfrigération doit être faite avec soin, à cause de la e volatilité du produit, qui d'ailleurs tend à être entraîné s gaz formés en même temps. On redistille le liquide addi-

tionné d'un peu de carbonate de soude, dans un très petit ap
distillatoire (fig. 140, § 224), dont on chauffe la cornue au
marie : le carbonate alcalin fixe l'acide acétique, et l'acéto
tille, tandis que l'eau ne passe qu'en fort petite quanti
purification du produit peut difficilement être poussée plu
quand on opère sur des poids aussi faibles.

1301. Lorsqu'il s'agit d'une production plus importante, on sub
la cornue de grès un vase de métal. Les bouteilles en fer forgé, qui
au transport du mercure, sont utilisées avec avantage pour cette op
On remplace le bouchon à vis, qui les ferme, par un tube en fer
cdf (fig. 320), forma
de dégagement; celu
d'ailleurs coudé. Apr
rempli aux trois quart
B d'acétate de cham
adapte au tube métal
réfrigérant RR', condu
liquides condensés
vase que l'on tient plo
l'eau froide. Le produ
distillation est additio
peu de chaux éteinte e
au bain-marie.

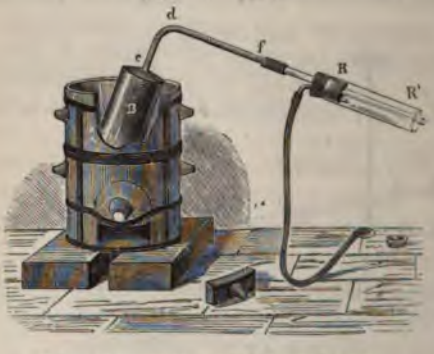


FIG. 320. — Préparation de l'acétone.

Pour éliminer certa
duits pyrogénés, on p
la faible oxydabilité d
tone : on le distille sur un mélange de bichromate de potasse e
sulfurique, dans le rapport de 1,5 partie du premier pour 2 p
second; les matières étrangères s'oxydent aux dépens de l'aci
mique. Pour dessécher l'acétone, on rectifie ce corps sur du chlorur
cium sec.

L'acétone tout à fait pur s'obtient au moyen de la combinaison cr
qu'il forme avec le bisulfite de soude; on opère comme il a été dit p
déhyde benzoïque (§ 1298).

D. — Aldéhyde salicylique.

P. mol : $C^{14}H^6O^4$ ou $C^{14}H^4(H^2O^2)(O^2) = 122 = 4$ *vol.* $= C^6H^2(OH$

1302. *Synonymes :* Salicylal, hydrure de salicyle, aldéhyde orthoxybenzoï
salicyleux. — *Aldéhyde-phénol, liquide*, à odeur aromatique, découver
par Pagenstecher, dans *l'essence de Reine-des-prés*. — *Densité :* 1,173
Point d'ébullition : 196°,5. — *Cristallisable* à — 20°. — *Solubilité* faible d
miscible à l'alcool et à l'éther. — *Isomère* des aldéhydes para-oxybenzoïq
ta-oxybenzoïque.

)3. Préparation par la salicine. — La salicine est un glucoside qui
dans différents végétaux; il dérive du glucose et de la saligénine ou
-phénol salicylique, $C^{14}H^8O^4$ ou $C^{14}H^4(H^2O^2)(H^2O^2)$. Oxydée, elle fournit,
autres produits, l'aldéhyde-phénol correspondant à la saligénine, c'est-
l'aldéhyde salicylique (Piria).
opère dans un appareil distillatoire ordinaire (§ 225, fig. 141). On mé-
intimement 3 parties de bichromate de potasse pulvérisé avec 3 parties
icine, et on introduit le tout dans la cornue avec 24 parties d'eau, en
t vivement. D'autre part, on mélange dans une capsule 4,5 parties
e sulfurique concentré avec 12 parties d'eau ; après refroidissement,
rse la liqueur acide dans la cornue, qu'on agite de nouveau. Une
on peu énergique se développe lentement, et quelques bulles gazeuses
gagent. Après trois quarts d'heure environ, la température s'est
vers 70° et la teinte rouge du bichromate a été remplacée par la
tion verte des sels de chrome. Quand la température cesse de monter,
auffe modérément la cornue. L'aldéhyde salicylique distille avec de
et un peu d'acide formique; il se dégage en même temps du gaz car-
ue. Dès que l'eau ne passe plus laiteuse, on arrête la distillation et
isse reposer le liquide distillé. L'aldéhyde se réunit alors sous la forme
huile pesante; on sépare cette dernière, et on agite avec de l'éther
aire l'eau de laquelle on l'a séparée. L'éther se charge de l'aldéhyde qui
resté en dissolution; il l'abandonne quand on le distille après décan-
. L'aldéhyde salicylique, desséché par contact avec quelques fragments
lorure de calcium, est ensuite rectifié à température fixe.
salicine fournit ainsi près du quart de son poids d'aldéhyde salicylique.

304. Préparation par le phénol et le chloroforme. — En
ence des alcalis et du phénol ordinaire, le chloroforme se
uit et les éléments de l'oxyde de carbone qu'il fournit se
t sur le phénol, pour engendrer deux aldéhydes-phénols
ériques (Reimer) :

$$C^{12}H^6O^2 + 3\,NaHO^2 + C^2HCl^3 = C^{14}H^6O^4 + 3\,NaCl + 2\,H^2O^2.$$

réaction est générale et applicable à la plupart des phénols.
le cas actuel, elle engendre simultanément l'aldéhyde sali-
ue et son isomère l'aldéhyde para-oxybenzoïque.
opère dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux (§ 1249,
316). Par une seconde ouverture pratiquée au bouchon, on
pénétrer un tube à entonnoir jusqu'au fond du ballon. On
dans le ballon 2 parties de phénol ordinaire, 4 parties de
e caustique et 6 ou 7 parties d'eau, puis on chauffe le
nge à 60° ou 70°. On ajoute alors, par le tube à entonnoir,
rties de chloroforme; on les verse par très petites quan-

tités, lentement et en agitant vivement le ballon après chaque addition. Une action énergique se déclare; la liqueur, à peine teintée de jaune à l'origine, devient bleue, puis violacée et enfin rouge foncé. Les vapeurs de chloroforme qui se dégagent sont condensées dans le réfrigérant et ramenées dans le mélange. Lorsque tout le chloroforme a été introduit et que l'action s'est calmée, on maintient le liquide en ébullition pendant une demi-heure, pour achever la réaction. On incline ensuite le réfrigérant en sens contraire et on distille le chloroforme non attaqué. On laisse refroidir. On ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à réaction franchement acide, ce qui précipite une huile épaisse, dense et fortement colorée. On remplace le tube à entonnoir par un long tube coudé, puis, en reliant celui-ci par un tube de caoutchouc à un vase fermé contenant de l'eau en ébullition, on fait arriver au fond du ballon un courant rapide de vapeur d'eau. Si l'on a, en même temps, chauffé le ballon lui-même, soit directement, soit au bain-marie, la vapeur d'eau entraîne l'aldéhyde salicylique ainsi que le phénol non transformé. Le tout se condense dans le réfrigérant. On agite le liquide condensé avec de l'éther, qui dissout l'aldéhyde salicylique et le phénol, on décante la liqueur éthérée, et on l'agite avec une solution concentrée de bisulfite de soude (D = 1,231 ou 27° Baumé). L'éther retient le phénol, tandis que l'aldéhyde salicylique se combine au bisulfite, en donnant une bouillie cristalline. On essore cette dernière à la trompe, sur un tampon de coton (§ 355), on ajoute aux cristaux de la lessive de soude diluée, jusqu'à neutralisation, et on distille (§ 225, fig. 141) la solution saline chargée d'aldéhyde salicylique. Ce dernier est entraîné par la vapeur d'eau. On le recueille au moyen de l'éther et on le rectifie comme il a été dit plus haut (§ 1303).

La solution aqueuse d'aldéhyde salicylique se colore en violet par les sels de peroxyde de fer.

Le liquide coloré, resté dans le ballon où s'est accomplie la première réaction, abandonne en se refroidissant une masse résineuse brune. Il retient l'*aldéhyde para-oxybenzoïque* formé en même temps que l'aldéhyde salicylique, celui-ci étant seul entraîné par la vapeur d'eau. On porte le mélange à l'ébullition et on le filtre bouillant sur un papier mouillé, qui arrête les substances huileuses insolubles. Le liquide refroidi, agité avec de

, cède à celui-ci l'aldéhyde para-oxybenzoïque, qui, après
ition de la plus grande partie du dissolvant, cristallise en
es teintées de rose par quelques impuretés. On purifie ce
par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante.

E. — **Anthraquinon.**

P. mol.: $C^{28}H^8O^4 = 208 = 4\ vol. = C^{14}H^8O^2$.

nonymes : Oxanthracène, anthracénuse. — Composé *jaune d'or*, cristalli-
en aiguilles prismatiques rhomboïdales, découvert par Laurent. — *Densité :*
— *Point de fusion :* 273°. — *Sublimable.* — *Insoluble* dans l'eau ; peu soluble
alcool et dans l'éther.

. Production par oxydation de l'anthracène. — Par
rogénation et oxydation, l'anthracène fournit de l'anthra-
(Laurent) :

$$C^{28}H^{10} + O^6 = C^{28}H^8O^4 + H^2O^2.$$

ransformation s'opère régulièrement au moyen de l'acide
que.

un matras, on traite 1 partie d'anthracène par 30 par-
acide acétique cristallisable bouillant. A la dissolution
, on ajoute par petites portions 2 parties de bichromate
asse finement pulvérisé ; une réaction énergique se pro-
Lorsque tout le réactif a été ajouté et que le mélange ne
ffe plus spontanément, on le chauffe au bain-marie jusqu'à
il ait pris une coloration verte foncée, l'acide chromique
éduit à l'état de sel de chrome. On étend d'eau, l'anthra-
se précipite ; on le lave à l'eau et on le sèche. Par subli-
(§ 247), on l'isole d'une certaine quantité d'oxyde de
et de diverses matières étrangères qu'il a entraînés.

grand, l'opération s'effectue d'une manière analogue, en
çant l'acide acétique par un autre dissolvant, l'acide sul-
concentré ; pour purifier le produit, on le distille dans
rant de vapeur d'eau surchauffée.

rome donne également de bons résultats. On mélange 1 par-
nthracène avec 5 ou 6 parties d'alcool et on porte à l'ébul-
l'anthracène ne se dissout que partiellement. On ajoute du
goutte à goutte, d'abord jusqu'à production d'une solution

claire, puis jusqu'à ce que, une vive ébullition se déclara liquide se prenne presque subitement en une masse crista jaune d'anthraquinon. L'oxydation s'est produite aux dép l'eau que l'alcool contenait. On laisse refroidir, on filtr essore à la trompe ; on lave le produit solide à l'alcool, puis chargée de soude, puis enfin à l'eau pure, et, après dessic on le sublime (§ 247).

1307. Synthèse de l'alizarine. — L'alizarine $C^{28}H^8O^8$, matière découverte dans la garance par Robiquet et Colin en 1826, résulte d tion de O^4 sur l'anthraquinon, cette fixation engendrant deux phénoliques (MM. Graebe et Liebermann) et donnant naissance simult à plusieurs isomères.

On transforme d'abord l'anthraquinon en acide anthraquinon-mo reux :

$$C^{28}H^8O^4 + S^2H^2O^8 = C^{28}H^8O^4,S^2O^6 + H^2O^2.$$

A cet effet, on chauffe dans un matras 1 partie d'anthraquinon avec d'acide sulfurique fumant. Après avoir effectué la dissolution au voisi 100°, on porte la température vers 250°-260°, et on l'y maintient ju qu'une petite partie du produit, prélevée au bout d'une baguette et refroidie, se dissolve complètement dans l'eau. On laisse refroidir, verse le liquide, en filet mince, dans 20 parties d'eau tiède, soigne agitée. On sature la solution par la craie : l'acide sulfurique en précipite à l'état de sulfate de chaux, tandis que l'anthraquinon-mo de chaux reste en dissolution. On filtre. On ajoute à la liqueur une de carbonate de soude, jusqu'à ce que ce réactif cesse de produire u pité : le sel de chaux est ainsi changé, par double décomposition, en soude. On filtre et on évapore à sec. Le résidu est l'anthraquinon sulfite de soude.

Ce dernier sel, oxydé par les alcalis hydratés en fusion, donne d'a *monoxyanthraquinon* ou *acide anthraflavique*, $C^{28}H^8O^6$:

$$C^{28}H^7NaS^2O^{10} + NaO,HO = C^{28}H^8O^6 + S^2Na^2O^6;$$

mais, sous l'influence plus prolongée ou plus énergique du réactif il se forme surtout de l'alizarine ou dioxyanthraquinon :

$$\underset{\text{Anthraquinon-monosulfite de soude.}}{C^{28}H^7NaS^2O^{10}} + 3\,NaO,HO = \underset{\text{Alizarate de soude.}}{C^{28}H^6Na^2O^8} + S^2Na^2O^6 + H^2 + H^2O$$

En réalité, les deux réactions s'effectuent simultanément, mais l ditions doivent être choisies de manière à faire prédominer la seconde.

On chauffe doucement dans un creuset d'argent 15 grammes de soud tique, additionnés de quelques gouttes d'eau. L'alcali hydraté étant en

quille, on y projette par petites quantités de l'anthraquinon-monosulfite oude pulvérisé. Une réaction immédiate donne lieu, en présence de la e en grand excès, à un boursouflement causé par le dégagement de l'hy- ène, et la masse prend une belle teinte violette, caractéristique de l'alizarate oude. On introduit ainsi dans le réactif 1 ou 2 grammes de sel. On coule ne plaque de tôle le produit fondu, et, après refroidissement, on le dis- dans l'eau. La solution violette étant acidulée par l'acide chlorhydrique, nt jaune et abandonne des flocons insolubles d'alizarine plus ou moins ngée d'acide anthraflavique. On lave le précipité à l'eau, on le sèche, le sublime entre deux verres de montre, superposés par leurs bords: oduit chauffé dans le verre inférieur se condense sur le verre supérieur l'air refroidit.

oxydation poussée plus loin encore donne la *purpurine*, $C^{28}H^{8}O^{10}$, et ses ères.

4.

ACIDES

A. — Acide formique.

P. mol. : $C^{2}H^{2}O^{4}$ ou $C^{2}H^{3}O^{3},HO = 46 = 4$ vol. $= H,\overline{C}O^{2}H$.

Acide *monobasique*, liquide, incolore, fumant à l'air, caustique, à odeur piquante, lé par Samuel Fischer. — *Densité* : 1,223 à 0°. — *Cristallisable* vers 0°. — *Point fusion* : 8°,6. — *Point d'ébullition* : 104°. — *Miscible* à l'eau et à l'alcool. *Sels solubles* dans l'eau.

09. Synthèse. — Sous l'influence de la chaleur, l'oxyde de carbone s'unit tement aux hydrates alcalins ou alcalino-terreux pour engendrer des for- es (M. Berthelot) :

$$KHO^{2} + C^{2}O^{2} = C^{2}HKO^{4}.$$

introduit dans un ballon épais, de 1/2 litre environ, 6 grammes de sse caustique et 3 grammes d'eau, on étire le col du ballon à la lampe ailleur, puis, après refroidissement, introduisant dans le col étranglé ibe de verre de petit diamètre, on dirige au fond du ballon un courant de xyde de carbone (§ 745). Lorsque l'air a été expulsé par ce dernier, on e doucement le tube, on bouche imparfaitement le ballon avec du liège scelle aussitôt à la lampe la partie étranglée. On dispose alors dans rmite d'un bain-marie quelques ballons préparés ainsi qu'il vient d'être g. 315, § 1242), on les charge d'anneaux de plomb (§ 186) destinés à les tenir immergés, on les fixe avec de la paille ou du linge, et on les chauffe O°. Après une centaine d'heures de chauffage, l'absorption du gaz erminée. On laisse refroidir.

l'on plonge dans une cuve à mercure la pointe de l'un de ces ballons, et

qu'on la brise avec une pince de fer, le mercure pénètre immédiatement dans le ballon, et démontre ainsi que le gaz a été absorbé.

Vient-on à réunir les liquides contenus dans plusieurs ballons, à les diluer, à les sursaturer par de l'acide sulfurique étendu d'eau, puis à distiller dans un petit appareil (§ 224, fig. 140), on recueille une liqueur rendue fortement acide par de l'acide formique. On peut caractériser celui-ci en le changeant en formiate de plomb (§ 1312).

1310. Préparation par l'acide oxalique. — En présence de la glycérine et sous l'influence de la chaleur, l'acide oxalique se dédouble en acide formique et gaz carbonique (M. Berthelot):

$$C^4H^2O^8 = C^2H^2O^4 + C^2O^4.$$

On opère dans un appareil distillatoire (fig. 140, § 224, ou mieux fig. 141, § 225). Dans la cornue tubulée, prise du volume de 1/2 litre, on introduit 50 grammes de glycérine, 10 grammes d'eau et 50 grammes d'acide oxalique cristallisé. On chauffe au bain-marie pendant 2 heures; du gaz carbonique se dégage avec effervescence. On ajoute alors au mélange 50 grammes d'eau et on distille à feu nu, de manière à recueillir 60 centimètres cubes de liqueur acide. Cette dernière est souillée de traces de glycérine, entraînées mécaniquement. Elle peut être purifiée par une rectification et transformée en formiate de plomb (§ 1312).

1311. La même réaction peut fournir un produit plus concentré et contenant environ 56 centièmes d'acide formique pur (M. Lorin).

On mélange, dans une cornue relativement grande, parties égales de glycérine et d'acide oxalique pulvérisé. On chauffe l'appareil muni d'un thermomètre dont le réservoir plonge dans le mélange en réaction, et on a soin de ne pas dépasser 100°. Le dégagement gazeux se produit lentement et, en même temps, il distille peu à peu de l'acide formique à la concentration indiquée. L'opération doit être conduite avec lenteur; mais si, par des additions d'acide oxalique cristallisé et pulvérisé, faites périodiquement, on maintient le niveau à peu près constant dans la cornue, la production d'acide se continue avec régularité. L'eau est fournie par l'acide cristallisé qui en contient 4 équivalents.

La distillation d'un mélange, en proportions équivalentes, d'acide oxalique sec (§ 1235) et de formiate de soude sec, donne de l'acide formique ne renfermant que quelques centièmes d'eau.

L'acide pur, qui seul est cristallisable, s'obtient en décomposant à 120° le formiate de plomb exactement desséché, par l'hydrogène sulfuré.

2. Formiates. — Les *formiates alcalins* se préparent en lisant à chaud l'acide formique aqueux (§ 1310) par les ates alcalins, filtrant et faisant cristalliser. Ils sont très s dans l'eau.

ormiate de baryte, C^2HBaO^4, cristallise sans eau, en prismes oïdaux, solubles dans 4 à 5 parties d'eau froide. On l'ob- n ajoutant peu à peu du carbonate de baryte à de l'acide ue dilué, préalablement tiédi dans une capsule de porce- Du gaz carbonique se dégage et la saturation de l'acide s'o- Quand l'effervescence est calmée, on porte à l'ébullition, re à chaud et on évapore la liqueur limpide. Lorsque i commence à déposer du sel, on la laisse refroidir lente- t le formiate de baryte cristallise. On le sépare de l'eau on l'égoutte et on le sèche à l'air, entre deux feuilles ier à filtrer.

ormiate de plomb, C^2HPbO^4, est l'un des sels les plus carac- ues de l'acide formique. Il est anhydre, isomorphe avec le baryte, et forme des prismes brillants, fort peu solubles eau froide (1/65), assez solubles dans l'eau chaude.

l'acide formique libre et dilué, il s'obtient en saturant légèrement chauffé par de l'oxyde de plomb pulvérisé, en soin de ne pas rendre la liqueur alcaline, un formiate basique t se former dans ces conditions. On porte à l'ébullition, on la liqueur bouillante, on l'acidule très faiblement par es gouttes d'acide formique et on laisse cristalliser par lissement. Les cristaux égouttés doivent être desséchés à ntre des feuilles de papier à filtrer, à l'abri de toute trace ogène sulfuré qui les colore.

que l'acide formique est à l'état de formiate alcalin (§ 1185), t le transformer en sel de plomb, en profitant de la faible ité de ce dernier. On met le sel alcalin en solution dans la ible quantité d'eau possible, on le neutralise exactement par acétique et on y verse peu à peu une solution saturée d'a- de plomb, en s'arrêtant lorsque ce réactif cesse de produire cipité, dans la liqueur agitée puis éclaircie par le dépôt. te alors à l'ébullition, en ajoutant une quantité d'eau nte pour dissoudre à chaud le précipité, puis on filtre aisse refroidir. Le formiate de plomb cristallise.

1313. Réactions. — Les formiates sont décomposés par l'acide sulfurique dilué, qui met en liberté de l'acide formique. A l'ébullition les vapeurs de ce dernier noircissent le papier imbibé d'une solution d'azotate d'argent.

L'acide sulfurique concentré, agissant sur 1/4 ou 1/5 de son poids d'acide formique concentré ou de formiate, ne se colore pas et dégage de l'oxyde de carbone, que l'on peut enflammer à l'orifice du tube à essais dans lequel on opère.

Les propriétés réductrices de l'acide formique sont particulièrement caractéristiques.

En ajoutant du chlorure de mercure à l'acide formique ou à un formiate en dissolution dans l'eau, et en chauffant à l'ébullition, il se précipite du sous-chlorure de mercure blanc, et même, en prolongeant l'action, un peu de mercure métallique.

A la température ordinaire, l'azotate d'argent n'agit pas sensiblement, au moins d'une manière immédiate, sur l'acide formique et sur les formiates en solutions diluées. Par un contact prolongé, ou mieux encore si l'on chauffe, l'argent est réduit et la liqueur noircit; la réaction est nette en liqueur neutre; la présence de l'ammoniaque libre la retarde. Un papier imbibé d'une solution d'azotate d'argent, exposé à l'action de la vapeur d'eau qui entraîne de l'acide formique, prend une coloration brune.

B. — Acide acétique.

$$P.\ mol.: C^4H^4O^4 \text{ ou } C^4H^3O^3,HO = 60 = 4\ vol. = CH^3,CO^2H.$$

1314. *Synonymes :* Vinaigre, acide pyroligneux. — *Liquide*, incolore, à odeur et à saveur piquantes, connu à l'état impur depuis les temps les plus reculés. — *Densité*: 1,0564 à 15°. — *Cristallisable;* point de fusion : 17°,5. — *Point d'ébullition* : 118°. — *Soluble* en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

1315. Formation dans la distillation du bois. — La destruction de la cellulose par la chaleur engendre des produits complexes, en partie gazeux, en partie condensables à la température ordinaire. Ces derniers, très riches en eau, contiennent quelques centièmes d'acide acétique (Fourcroy et Vauquelin), mélangés avec des goudrons, de l'alcool méthylique, de l'acétone, etc. Ce fait est l'origine de la fabrication de l'*acide pyroligneux* par la distillation sèche du bois. On peut le mettre en évidence en distillant du bois sec et débité en petits fragments, dans une cornue de grès faisant partie d'un appareil distillatoire, tel que ce lui représenté dans la figure 319 (§ 1300). A mesure que la température s'élève, il se dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis des gaz combustibles, que l'on peut enflammer à l'orifice du tube *t*, lorsque l'air été complètement expulsé de l'appareil. Le récipient B, convenablement refroidi, recueille les produits condensables. On constate que ceux-ci sont composés de goudrons et d'une liqueur aqueuse, colorée en jaune, que l'on peut isoler par filtration sur un papier préalablement mouillé. Cette liqueur est très acide ; neutralisée par la chaux ou par le carbonate de soude, elle donne,

ation à sec, des acétates de chaux ou de soude impurs et colorés
s).

INAIGRE RADICAL. — La distillation sèche de l'acétate donne, par une réaction complexe, de l'acide acétique lentin) mélangé d'acétone et de quelques produits ; elle laisse un résidu de cuivre très divisé et de lle s'opère dans un appareil à cornue de grès (fig. 319, n introduit dans la cornue 60 grammes d'acétate de tallisé et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre. l'acide acétique impur, tandis que des gaz non con- 'échappent par le tube à dégagement. La décomposition eur terminée, on purifie le liquide condensé dans le ré- liquide est coloré en vert par du sel de cuivre entraîné. le (fig. 140, § 224 ou fig. 141, § 225) ; le sel de cuivre la cornue et le produit recueilli est incolore. C'est le idical. On peut isoler par distillation fractionnée l'acide t l'acétone qui le constituent pour la plus grande

ie expérience, faite avec de l'acétate de cuivre préala- esséché à 160°, fournit, après séparation de l'acétone, acétique cristallisable.

'RÉPARATION PAR L'ACÉTATE DE SOUDE. — Les acétates nposés par les acides minéraux en donnant des sels à éraux et de l'acide acétique libre.

cornue d'un appareil distillatoire (fig. 140, § 224 ou 225), on introduit 7 parties d'acétate de soude cris- is 3 parties d'acide sulfurique concentré. On chauffe ucement, afin de dissoudre le sel et d'accomplir la réac- ève ensuite la température, pour distiller l'acide acétique e séparer du sulfate de soude qui reste dans la cornue. de soude cristallisant avec 6 équivalents d'eau, cette asse avec l'acide acétique ; on obtient ainsi un liquide me la moitié de son poids d'eau, et même un peu le sulfurique concentré ordinaire renfermant toujours cès d'eau. Le produit est l'acide commercial, de den- 7, dit à 8° (Baumé). Il est indispensable, surtout vers la istillation, de modérer l'action de la chaleur pour éviter ation de la matière organique.

entraînent les traces d'eau apportées par les
ment dépouillés d'eau.

1318. Préparation par le bi-acétate de potasse. — L'acétate de potasse forme une combinaison avec l'acétate de potasse, le bi-acétate $C^4H^3KO^4$, $C^4H^4O^4 + 6\,HO$. Ce sel peut être desséché à c vers 180°, sans perdre sa seconde molécule d'acide acét il entre en ébullition à 200°, et se dédouble alors en aci tille, et en acétate neutre de potasse, qui reste dans la c Cette propriété est utilisée pour la préparation de l'a draté et cristallisable, en partant d'acide acétique hydra

On opère dans un appareil distillatoire ordinaire (fig. cornue est munie d'un thermomètre. On introduit dans cet d'acétate de potasse avec 150 parties d'acide acétique or et on chauffe jusqu'à distillation. L'acide acétique a for telle sorte que le liquide qui passe est de l'eau entra peu d'acide. Bientôt, lorsque la plus grande partie de l'e pérature s'élève rapidement et on recueille un liquide d en acide. Quand le thermomètre plongé dans le mélan change le récipient et on recueille dès lors de l'acide ac d'eau et cristallisable. En arrêtant l'opération à 300°, l'a tasse, qui reste dans la cornue, n'est pas altéré; il peut conde opération, puis pour d'autres semblables.

1319. Action de l'eau. — L'acide acétique et l'eau se proportions, en donnant lieu à une contraction. Le maxi correspond à un liquide contenant de 77 à 78 parties mélange. La table suivante, qui donne la densité des différ et d'acide acétique, fournit le moyen de reconnaître la fo

DENSITÉS DES MÉLANGES D'ACIDE ACÉTIQUE ET D'EAU A 15°

Centièmes d'acide acétique.	Densités.	Centièmes d'acide acétique.	Densités.	Centièmes d'acide acétique.	Densités.	Centièmes d'acide acétique.	Densités.	Centièmes d'acide acétique.	Densités.
1	1,0007	21	1,0298	41	1,0533	61	1,0691	81	1,0747
2	1,0022	22	1,0311	42	1,0543	62	1,0697	82	1,0746
3	1,0037	23	1,0324	43	1,0552	63	1,0702	83	1,0744
4	1,0052	24	1,0337	44	1,0562	64	1,0707	84	1,0742
5	1,0067	25	1,0350	45	1,0571	65	1,0712	85	1,0739
6	1,0083	26	1,0363	46	1,0580	66	1,0717	86	1,0736
7	1,0098	27	1,0375	47	1,0589	67	1,0721	87	1,0731
8	1,0113	28	1,0388	48	1,0598	68	1,0725	88	1,0726
9	1,0127	29	1,0400	49	1,0607	69	1,0729	89	1,0720
0	1,0142	30	1,0412	50	1,0615	70	1,0733	90	1,0713
1	1,0157	31	1,0424	51	1,0623	71	1,0737	91	1,0705
2	1,0171	32	1,0436	52	1,0631	72	1,0740	92	1,0696
	1,0185	33	1,0447	53	1,0638	73	1,0742	93	1,0686
	1,0200	34	1,0459	54	1,0646	74	1,0744	94	1,0674
	1,0214	35	1,0470	55	1,0653	75	1,0746	95	1,0660
	1,0228	36	1,0481	56	1,0660	76	1,0747	96	1,0644
	1,0242	37	1,0492	57	1,0666	77	1,0748	97	1,0625
	1,0256	38	1,0502	58	1,0673	78	1,0748	98	1,0604
	1,0270	39	1,0503	59	1,0679	79	1,0748	99	1,0580
	1,0284	40	1,0523	60	1,0685	80	1,0748	100	1,0564

320. ACÉTATES. — L'*acétate de soude* cristallise avec 6 équi-nts d'eau, $C^4H^3NaO^4 + 6HO$, sous la forme de prismes rhom-iaux obliques. Il est soluble dans 3,9 parties d'eau à 6° et dans parties à 48°. Il fond à 59°, en un liquide bouillant à 120°. Il employé comme réactif, et est obtenu pur en faisant cristalliser sieurs fois le sel incolore du commerce. Il cristallise nettement a solution saturée à chaud ; celle-ci contient 1/3 de son poids el, bout à 124°, et a pour densité 1,18 (22° Baumé).

'*acétate neutre de plomb* $C^4H^3PbO^4 + 3\,HO$, est appelé aussi *e de Saturne* ou *sel de Saturne*. Il est obtenu en neutralisant ide acétique par la litharge. Il forme des prismes rhomboïdaux ques, efflorescents, solubles dans 2,2 parties d'eau à 15°. On urifie par cristallisation, en saturant la liqueur jusqu'à ce que, illante, elle ait la densité 1,41 (42° Baumé). Il forme avec yde de plomb de nombreux sels basiques : $C^4H^3PbO^4(PbO,HO)$; $^3PbO^4,2(PbO,HO)$, etc.

agitant, jusqu'à dissolution de l'oxyde ; on
filtre. Le produit doit être conservé dans u
bouché, l'acide carbonique de l'air précipi
l'oxyde de plomb qu'il contient (§ 1091).

La préparation peut encore être effectué
à froid ; elle est alors lente et exige une ma
jours, pendant lesquels on doit agiter fréque

1321. Réactions. — Les acétates sont presque to
L'acide sulfurique met leur acide acétique en liberté,
gement gazeux. Les solutions des acétates alcalins préc
gent ; l'acétate d'argent devient cristallin et ne se di
ties d'eau froide. Les acétates, chauffés avec leur poids
double d'acide sulfurique, donnent de l'éther acétiqu
odeur de pommes. Une solution d'acétate, même très di
intense par le perchlorure de fer. Une trace d'acétate
rouge, dans un tube à essais, avec son poids d'anhy
l'odeur repoussante et caractéristique du *cacodyle* o

I. — CHLORURE ACÉTIQUE.

P. mol. : $C^4H^3O^2Cl$ ou $C^4H^2O^2,HCl = 78,5 = 4$ v

1322. *Synonyme :* Chlorure d'acétyle. — *Liquide, incolo*
l'air, découvert par Gerhardt en 1852. — *Densité :* 1,1
tion : 51°. — *Densité de vapeur :* 2,72. — *Décomposé* pa

1323. Préparation. — Le chlorure acétique se fo

du perchlorure de phosphore est extrêmement vive. On préfère ent employer les deux autres réactifs.

ılure de la cornue C d'un appareil distillatoire (fig. 141, § 225), bien on dispose sur un bain-marie B (fig. 321), on adapte, au moyen on, une ampoule à robinet A. On introduit dans la cornue 9 par- acétique cristallisable, bien privé d'eau, et dans l'ampoule 6 par- tochlorure de phosphore. On refroidit aussi bien que possible le RR′, puis, ouvrant légèrement le robinet *r*, on fait tomber goutte protochlorure dans l'acide. Il se dégage un peu de gaz chlorhy- i provient de l'action sur le protochlorure des traces d'eau restées e; on dirige ce gaz à l'extrémité de l'appareil dans une cheminée à gique. Les deux liquides étant mélangés, on chauffe doucement le . Il se dégage encore du gaz chlorhydrique, puis le chlorure acé- é passe à la distillation. Pour le recueillir, on a disposé à l'extré- réfrigérant RR′ un ulé, qui plonge dans e. On rectifie le pro- est toujours un peu e composés phos- portés par le proto- en recueillant à part se entre 50° et 55°. lorure acétique.

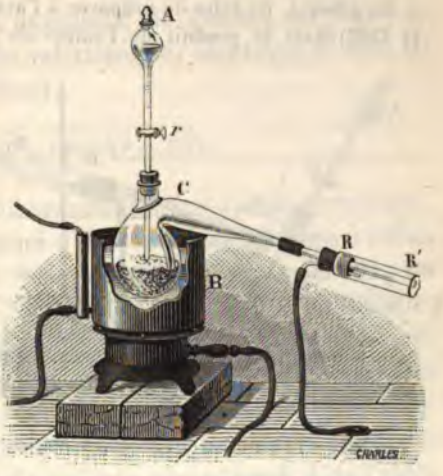


Fig. 321. — Préparation du chlorure acétique.

n opère avec l'oxy- le phosphore, ce qui produit plus pur, il substituer l'acétate sec et même fondu, cétique. On n'a pas ment de gaz chlor- t, la chaleur produite our effectuer la dis- n supprime le bain- fait écouler goutte

54 grammes d'oxychlorure sur 246 grammes de sel. Il est d'ailleurs que le produit de la réaction distille immédiatement, l'acétate ropriété de le transformer en anhydride acétique (§ 1325). On rec- qu'il a été dit plus haut.

étruit rapidement le chlorure acétique. Lorsqu'on mélange ces ides, le second tombe d'abord au fond du premier, mais il ne tarde ir et à disparaître :

$$C^4H^3O^2Cl + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HCl.$$

exige que, lors de la préparation du chlorure acétique, l'eau soit t éliminée des appareils et des produits.

II. — ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

P. mol. : $C^8H^6O^6$ ou $C^4H^3O^2$ $(C^4H^4O^4) = 102 = 4$ vol. $= (C^2H^3O$

1324. *Synonymes :* Acide acétique anhydre. — *Liquide, incolore,* très ré odeur acétique, découvert par Gerhardt en 1853. — *Densité :* 1,0979 à 0 *d'ébullition :* 138°. — *Densité de vapeur :* 3,47 par rapport à l'air. — *sable* par l'eau.

1325. PRÉPARATION. — L'anhydride acétique est le produit de l chlorure acétique sur un acétate (Gerhardt) :

$$C^4H^3O^2Cl + C^4H^3NaO^4 = C^8H^6O^6 + NaCl.$$

En général, on évite de préparer à l'avance le chlorure acétique (§ 1323) étant le produit de l'action de l'oxychlorure de phospho acétates alcalins, o place par ses génér on fait réagir l'oxyc phosphore sur un e tate alcalin.

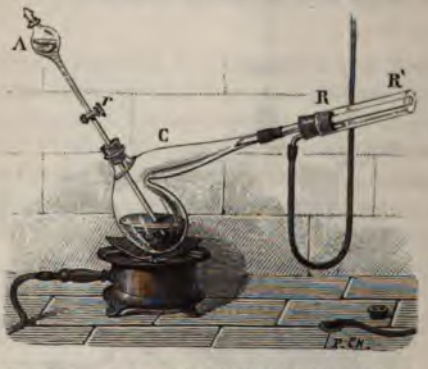


FIG. 322. — Préparation de l'anhydride acétique.

On opère dans u tubulée C (fig. 32 d'une ampoule à ro reliée par son col gérant RR′ disposé Le tube du réfrigéra assez profondément de la cornue pour q chon percé ou l'annea chouc, qui les réunit, détruit rapidement par les réactifs. On introduit dans la cornue 1 ties d'acétate de soude bien desséché, ou fondu et pulvérisé, pui goutte, au moyen de l'ampoule à robinet, 5 parties d'oxychlorure phore. La réaction productrice du chlorure acétique s'effectue imm et le mélange s'échauffe. Dès que l'action s'est calmée, on allu sous la cornue et on chauffe très doucement, de manière à mai légère ébullition. Le chlorure acétique ne peut s'échapper par ramené constamment dans l'appareil par le réfrigérant ; il réagit su en excès et forme de l'anhydride. Après une heure de contact, o feu, on incline l'appareil en sens contraire, et on distille le produ recueille dans un vase bien sec. On obtient ainsi 2 parties enviro dride pour 3 parties d'oxychlorure employé.

Le protochlorure de phosphore peut servir également dans cett tion. On en fait intervenir 1 partie pour 2 parties d'acétate de s L'opération est d'ailleurs conduite comme avec l'oxychlorure.

s les deux cas, pour purifier l'anhydride acétique, on le redistille sur de
te alcalin (1/5 de son poids), parfaitement sec et pulvérisé. On recueille
passe entre 132° et 140°.

C. — Acide valérianique ordinaire.

ol. : $C^{10}H^{10}O^4$ ou $C^{10}H^9O^3,HO = 102 = 4$ vol. $= (CH^3)^2,CH,CH^2,CO\,OH$.

Synonymes : Acide valérianique de la valériane, acide delphinique, acide pho-
ique, acide isovalérianique, acide valérique, acide isopropylacétique. — *Acide*
basique, liquide, incolore, huileux, à odeur forte et caractéristique, découvert
. Chevreul en 1817. — *Densité :* 0,9467 à 0°. — *Point d'ébullition :* 176°,3.
eu soluble dans l'eau; miscible à l'alcool et à l'éther. — *Isomère* de 4 autres
s valérianiques.

27. Préparation. — L'oxydation de l'alcool amylique de
ntation fournit un acide valérianique, identique à celui de
ériane (MM. Dumas et Stas) :

$$C^{10}H^{12}O^2 + O^4 = C^{10}H^{10}O^4 + H^2O^2.$$

dant qui donne les meilleurs résultats est l'acide chromique.
opère dans un ballon muni d'un réfrigérant disposé à reflux
316, § 1249). On place dans le ballon 2 parties d'eau, on
te, en agitant sans cesse, d'abord 6 parties d'acide sulfurique,
2 parties d'alcool amylique. Après refroidissement, on intro-
dans le mélange une bouillie homogène, faite avec 5 parties
chromate de potasse pulvérisé et 9 parties d'eau. On main-
le tout en ébullition pendant une heure. L'acide valérianique
reste mélangé à l'alcool amylique non attaqué, à de l'aldé-
amylique $C^{10}H^{10}O^2$, provenant d'une oxydation incomplète,
de l'éther amylvalérianique. On incline ensuite le réfri-
t en sens contraire et on distille : les produits précités
nt avec de l'eau. On ajoute peu à peu au mélange distillé
olution de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il conserve,
agitation, une réaction alcaline. L'acide valérianique passe,
forme de sel de soude, dans la liqueur aqueuse. Quant à
e qui surnage et qui est composée des autres produits,
eut la transformer en acide en la soumettant de la même
ère à un second traitement oxydant.

sépare la solution de valérianate de soude, on la filtre et,
un petit appareil distillatoire, on la décompose par un excès

1328. Valérianate d'ammoniaque. — En
valérianique par l'ammoniaque étendue de
d'eau, ajoutant un léger excès d'ammoniaque
consistance sirupeuse, rendant de nouveau la
quelques gouttes d'ammoniaque et l'abandc
pendant plusieurs jours, on obtient des cri
d'ammoniaque. La liqueur qui les fourni
préparée en agitant avec de l'ammoniaque
l'oxydation de l'alcool amylique par l'acide
isolant la liqueur aqueuse, et la concentrant c
dit.

Toutefois, le valérianate d'ammoniaque bie
tient aisément que par l'action du gaz amm
valérianique liquide. On étend cet acide en c
assiette que l'on recouvre d'une cloche à douil
traversant un bouchon percé qui ferme cette
on fait arriver lentement à la surface du liqui
ammoniac bien desséché (§ 580). Le liquic
prendre en une masse de cristaux prismati
hygroscopiques.

D. — Acides des graisses.

I. — SAVONS.

1329. Les graisses végétales et animales sont pri

oxyde métallique, mais aussi avec celle de la graisse dont il
voit par là qu'un savon est un mélange et non pas un composé
à proprement parler, un produit industriel qui retient le plus
matières étrangères aux sels précités, de la glycérine et des
iques principalement.
alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles. Les
asse sont mous ; ceux de soude sont durs.

VON DE SOUDE ORDINAIRE. — On verse dans une capsule
ne 63 grammes d'huile d'amandes douces ou d'huile
on y ajoute peu à peu, en agitant soigneusement,
de lessive des savonniers (§ 817), de manière à for-
sse homogène. On abandonne cette dernière dans un
pérature douce, en ayant soin de l'agiter de temps en
une baguette de verre. Le mélange prend peu à peu
ance et se change lentement en une pâte molle ; en
ors en repos, il ne tarde pas à se solidifier et à for-
n dur et incolore, présentant la forme du vase dans
abandonné. Ce savon retient un excès d'alcali ; il est
nélangé de la totalité de la glycérine qui entrait dans
on du corps gras employé.
fication à froid exige beaucoup de temps. On peut
rapidement en faisant intervenir la chaleur. On
s une marmite de fonte, bien décapée, l'huile et la
avonniers, prises dans les proportions indiquées et
de 100 grammes d'eau ; on porte à l'ébullition, que
nt pendant une heure et demie ou deux heures, en
e remplacer fréquemment l'eau qui s'évapore et de
nstant le volume du mélange. La saponification est
squ'une prise d'essai se dissout complètement dans
t alors de laisser refroidir le produit.
le soude est insoluble dans l'eau chargée de chlorure
Cette propriété est utilisée pour séparer le savon de
et des alcalis en excès (*savon de Marseille*). A cet
ntique la saponification à chaud, ainsi qu'il vient
uis, lorsqu'elle est reconnue complète, on ajoute
en ébullition 25 grammes de sel marin. Le sel
précipite le savon, qui vient former à la surface du
iche huileuse. On laisse refroidir. On sépare le savon
on le fond, en le chauffant au bain-marie, dans une

capsule de porcelaine. On le verse enfin dans une capsule faite avec une feuille de papier dont on a relevé les bords.

1331. Savons divers. — Une solution de savon de soude précipite les solutions de tous les sels autres que les sels alcalins. Les précipités sont les savons des divers métaux. C'est ainsi qu'une eau naturelle calcaire précipite par l'eau de savon.

Le savon de plomb constitue l'emplâtre simple ; il peut être obtenu par l'action directe de l'oxyde de plomb sur les corps gras (§ 1253).

Les savons des métaux supérieurs ne sont pas mouillés par l'eau. On profite de cette propriété pour rendre imperméables certaines étoffes : un morceau de toile, que l'on a imbibé d'une solution étendue de sulfate de cuivre et que l'on plonge, après dessiccation, dans de l'eau de savon, se recouvre d'un précipité vert de savon de cuivre, qui, après lavage à l'eau et séchage, le rend imperméable.

E. — Acide benzoïque.

P. mol. : $C^{14}H^6O^4$ ou $C^{14}H^5O^3$, $HO = 122 = C^6H^5, CO^2H$.

1332. *Synonymes :* Fleurs de benjoin, sel de benjoin. — *Acide monobasique,* inodore, *cristallisé* en lamelles brillantes, observé en 1608 par Blaise de Vigenère. — *Densité :* 1,201 à 21°. — *Point de fusion :* 121°. — *Point d'ébullition :* 250°. Se sublime avant de bouillir. — *Solubilité :* 1 partie dans 640 parties d'eau à 0°, dans 45,5 parties à 75° ; très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

1333. Extraction du benjoin. — Par simple sublimation (§ 258, fig. 153), le benjoin fournit de l'acide benzoïque incolore, bien cristallisé, auquel des matières étrangères communiquent une odeur agréable. Toutefois le produit ainsi obtenu n'est qu'une faible partie de l'acide contenu dans le benjoin et le procédé suivant doit être préféré.

On pulvérise 50 grammes de benjoin, on les délaye avec 25 grammes de chaux éteinte dans 300 grammes d'eau, et on chauffe à l'ébullition, pendant une demi-heure, dans une capsule de porcelaine. On verse le tout sur un filtre. Après égouttage, on introduit dans la même capsule le filtre avec le résidu solide qu'il retient, on ajoute 250 grammes d'eau et on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, puis on filtre. On réunit les liqueurs filtrées, on les neutralise par l'acide chlorhydrique, on ajoute 10 grammes d'acide chlorhydrique en excès et on laisse refroidir. La chaux ayant donné, avec l'acide benzoïque du benjoin, du benzoate de chaux soluble, l'acide chlorhydrique décompose ce sel, il se forme du chlorure de calcium et sépare l'acide benzoïque, qui se dépose

que complètement pendant le refroidissement. Le produit allisé, que l'on recueille sur un filtre, est coloré par des s de matières résineuses. On le lave avec quelques gouttes a froide, on le dissout, en le chauffant au bain-marie, dans etit matras, avec le moins possible d'alcool bouillant. Après idissement, on décante l'eau mère, on égoutte les cristaux n les sèche à l'air entre deux feuilles de papier à filtrer.

34. Préparation par oxydation du toluène. — Par fixation rgène, le toluène se change en acide benzoïque (H. Sainte-e Deville) :

$$C^{14}H^8 + 6O = C^{14}H^6O^4 + H^2O^2.$$

mode opératoire suivant (M. de Laire) permet de réaliser simplement cette réaction.

ns un matras de un litre et demi, on chauffe, vers 60°, grammes d'eau, 20 grammes de permanganate de potasse et rammes d'acide acétique (D = 1,0587 ou 8° Baumé). On tte dans le mélange, par petites portions, une pâte prépa- apidement avec 30 grammes de craie en poudre fine et rammes de toluène; après chaque addition, on agite vive- le matras. L'introduction du toluène doit durer environ demi-heure, pendant laquelle la température est maintenue 60° et 70°. On continue ensuite à chauffer dans les mêmes itions pendant deux heures et demie, en ayant soin de répé- e temps en temps les agitations. Enfin on porte à l'ébulli- que l'on maintient pendant une demi-heure. La plus de partie du permanganate est alors décomposée, bien que ueur conserve encore la teinte violette caractéristique; on e sa décomposition en versant quelques gouttes d'alcool le liquide en ébullition. On filtre bouillant et on additionne lution limpide, qui contient du benzoate de potasse, de rammes d'acide chlorhydrique : l'acide benzoïque cristallise ore pendant le refroidissement. Avec les quantités indiquées, tient ainsi 2 grammes et demi de cristaux, tandis que l'oxyde anganèse précipité, le filtre et les eaux mères en retiennent re 1 gramme et demi environ.

carbonate de chaux ne sert qu'à diviser le toluène et à lui er une grande surface de contact avec la solution oxydante;

ce sel se dissout dans l'acide acétique. Lorsqu'on le supprime, l'opération est beaucoup plus lente, ou exige une agitation constante.

F. — Acide oxalique.

P. mol. : $C^4H^2O^8$ ou $C^4O^6,2\,HO = 90 = C^2H^2O^4$.

1335. *Synonymes :* Acide saccharin, acide oxalhydrique. — *Acide bibasique*, incolore, inodore, cristallisant dans l'eau en *prismes rhomboïdaux obliques*, contenant 4 équivalents d'eau de cristallisation, $C^4H^2O^8 + 4\,HO$, observé en 1773 par Savary, étudié par Scheele en 1784. — *Densité :* 1,629 à 18°,5. — *Fusible* à 98° dans son eau de cristallisation. — Devenant *anhydre* par dessiccation à 100°; cristallisant sans eau dans l'acide sulfurique; fondant alors à 212°. — *Solubilité :* 5,2 parties dans 100 parties d'eau à 0°; 8 parties à 10°; 13,9 parties à 20°; soluble dans l'alcool.

1336. Synthèse. — L'acétylène, lorsqu'on l'oxyde dans certaines conditions, se change en acide oxalique (M. Berthelot) :

$$C^4H^2 + 8\,O = C^4H^2O^8.$$

On remplit d'acétylène gazeux (§ 1163), un flacon de 300 à 500 centimètres cubes, on le bouche, on le redresse, puis on remplace rapidement son bouchon par un autre, disposé à l'avance, et traversé par le tube d'une ampoule à robinet (fig. 306, § 1166), dont le robinet se trouve fermé. On verse alors dans l'ampoule une solution saturée de permanganate de potasse, additionnée de 1/10 de son volume de lessive de soude caustique. On ouvre légèrement le robinet, puis on soulève le bouchon pendant un temps très court, de manière à faire pénétrer dans le flacon 1 ou 2 centimètres cubes de réactif, et on referme immédiatement. La liqueur violette se réduit, devient verte (manganate), puis se trouble et devient ocreuse par le dépôt d'oxyde de manganèse. En même temps, l'acétylène étant absorbé, un vide partiel se produit dans le flacon, et le réactif y pénètre facilement dès qu'on vient à entr'ouvrir le robinet. On ajoute du permanganate tant que ce composé se trouve décoloré. On recueille ensuite le mélange liquide, on le verse sur un filtre, on acidule la liqueur claire par l'acide acétique, et on constate qu'elle fournit un précipité abondant d'oxalate de chaux quand on l'additionne de chlorure de calcium.

1337. Préparation par oxydation du sucre. — Les hydrates de carbone, en général, donnent en abondance de l'acide oxalique quand on les oxyde par l'acide azotique dilué (Bergmann).

On opère dans un appareil distillatoire, monté sans bouchons que l'acide azotique attaquerait rapidement (fig. 257, § 575). On introduit dans une cornue de 500 centimètres cubes 30 grammes de sucre de canne, de glucose, de mélasse ou d'amidon, avec

rammes d'acide azotique de densité 1,23. On obtient un de concentration convenable en mélangeant 173 grammes e azotique à 36° Baumé (D = 1,332) avec 67 grammes d'eau, n 148 grammes d'acide azotique à 40° Baumé (D = 1,383) 2 grammes d'eau. On chauffe très doucement pour com- r la réaction. Du bioxyde d'azote et du gaz carbonique se nt en abondance. Le meilleur rendement s'obtient lorsqu'on ient la température au voisinage de 50° ; on ne doit donc pas quer la distillation du liquide. Lorsque le dégagement t cesse de se produire à la température indiquée, ce qui un certain temps, on distille le liquide resté dans la cornue, nière à réduire la masse à 1/6 environ de son volume pri- on transvase le résidu dans une capsule de porcelaine et on se cristalliser par refroidissement. On décante l'eau mère, vapore de nouveau au bain-marie, jusqu'à commence- de cristallisation, et on laisse cristalliser une seconde fois froidissement.

réunit les cristaux égouttés provenant des deux opérations, essore et on les redissout à l'ébullition, dans le moins d'eau le ; après filtration à chaud et refroidissement, on obtient ide oxalique cristallisé, qui ne retient qu'une petite propor- l'acide azotique. On en recueille ainsi un poids sensible- égal à la moitié de celui du sucre ou de l'amidon employés. avoir de beaux cristaux, on concentre les solutions bouil- jusqu'à la densité 1,1 (13° Baumé).

ide oxalique précipite les sels de chaux en solution très ie et même le sulfate de chaux ; le précipité est soluble dans chlorhydrique, mais insoluble dans l'acide acétique.

. PURIFICATION. — L'acide oxalique du commerce étant obtenu aujour- n oxydant la cellulose du bois au moyen des hydrates alcalins en sa purification par des cristallisations répétées ne fournit pas un pur, à cause de la faible solubilité des oxalates acides des métaux ; ces derniers se déposent surtout avec les premiers cristaux d'acide orment.

tant de cette observation, pour opérer la purification, on dissout, à la ture du bain-marie, l'acide à purifier dans une quantité d'eau telle dépose, par refroidissement, 1/5 environ du produit traité ; ce dépôt sensiblement la totalité des oxydes alcalins. A cet effet, on dissout d'acide oxalique dans 8 parties d'eau chaude, et on laisse cristalliser. ère est ensuite évaporée dans une capsule de porcelaine et réduite

au quart de son volume ; elle fournit après refroidissement des cristaux d'acide oxalique à peu près dépourvus de matières minérales. On les purifie complètement par une ou deux nouvelles cristallisations (M. Maumené).

Les cristaux purs, chauffés sur la lame de platine, ne doivent pas laisser de résidu.

G. — Acide tartrique ordinaire.

P. mol. : $C^8H^6O^{12}$ ou $C^8H^2(H^2O^2)^2(O^4)^2$ ou $C^8H^4O^{10},2\,HO = 150 =$ $\mathfrak{C}H(\mathfrak{O}H),\mathfrak{C}\mathfrak{O}^2H,\mathfrak{C}H(\mathfrak{O}H),\mathfrak{C}\mathfrak{O}^2H$.

1339. *Synonymes :* Acide tartrique droit, acide dextroracémique. — *Acide* bibasique et bi-alcoolique, incolore, inodore, cristallisant anhydre en *prismes rhomboïdaux obliques et hémièdres*, découvert par Scheele en 1769. — *Densité* : 1,76. — *Point de fusion* : 135°. — *Solubilité* : 136,6 parties dans 100 parties d'eau à 22° ; moins soluble dans l'alcool. — *Dextrogyre ;* pouvoir rotatoire fortement variable avec la dilution des dissolutions aqueuses ; celles-ci contenant *p* grammes d'acide pour 100, $\alpha_D = +\,15°,06 - 0,131p$. — *Transformable* par la chaleur en ses variétés optiques, l'acide racémique, l'acide tartrique gauche et l'acide tartrique inactif.

1340. Préparation. — L'acide tartrique s'extrait du bitartrate de potasse, que le vin laisse déposer plus ou moins abondamment vers la fin de sa fermentation (Scheele). On le retire aussi des lies de vin, qui sont chargées de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux.

Le *procédé de Scheele*, perfectionné par Lowitz, est le suivant : on pulvérise 75 grammes de bitartrate de potasse et on projette la poudre dans une capsule de porcelaine contenant 500 grammes d'eau bouillante, puis on ajoute, par petites portions, de la craie en poudre, jusqu'à ce que l'addition de ce réactif cesse de déterminer une effervescence, soit 30 grammes environ. Le tartrate acide de potasse est neutralisé et devient tartrate neutre de potasse qui reste dans la liqueur, tandis que la moitié de l'acide tartrique se précipite sous la forme de tartrate de chaux insoluble :

$$2\,C^8H^5KO^{12} + C^2O^4,2\,CaO = C^8H^4K^2O^{12} + C^8H^4Ca^2O^{12} + H^2O^2 + C^2O^4.$$

On verse ensuite dans le mélange 30 grammes de chlorure de calcium sec ou une quantité équivalente de sel hydraté, préalablement dissous dans un peu d'eau. Le tartrate neutre de potasse et le chlorure de potassium fournissent aussitôt, par double décomposition, du chlorure de potassium soluble et du tartrate de chaux qui s'ajoute au premier précipité :

$$C^8H^4K^2O^{12} + 2\,CaCl = C^8H^4Ca^2O^{12} + 2\,KCl.$$

On laisse déposer, on décante sur un filtre la liqueur claire, qui doit plus se troubler quand on l'additionne de chlorure de ium, et on lave le précipité avec de l'eau, par décantation iltration (§ 374) ; après élimination du chlorure de potassium, recueille le tartrate de chaux sur le filtre et on le laisse utter.

On décompose ensuite le tartrate de chaux par une quantité ivalente d'acide sulfurique ; il se forme du sulfate de chaux oluble et l'acide tartrique passe dans la liqueur :

$$C^8H^4Ca^2O^{12} + S^2H^2O^8 = C^8H^6O^{12} + S^2Ca^2O^8.$$

On verse lentement 52 grammes d'acide sulfurique dans grammes d'eau froide, on délaye dans le liquide le tartrate chaux avec le filtre qui le contient, et on chauffe le tout au -marie pendant une demi-heure, en agitant fréquemment. Le ate de chaux étant encore moins soluble à chaud qu'à froid, iltre le mélange chaud, on laisse égoutter le filtre et son enu, on les agite vivement avec 150 grammes d'eau distillée lante et on verse sur un second filtre. Les liqueurs réunies ensuite évaporées au bain-marie, dans une capsule de porne, jusqu'à consistance presque sirupeuse. Par refroidisse- l'acide tartrique se dépose lentement. Après plusieurs quand les cristaux ne s'accroissent plus, on les égoutte, on les sèche à l'air entre des feuilles de papier buvard.

Ordinaire la liqueur se trouble vers la fin de la concenon, par le dépôt de fines aiguilles de sulfate de chaux ; il lors filtrer à chaud avant de terminer la concentration. La nce dans la liqueur d'un peu d'acide sulfurique libre favoa cristallisation.

1. Le mode opératoire précédent a l'inconvénient, lorsqu'on l'applique rtres bruts ou aux lies desséchées, ce qui représente mieux la préon normale, de laisser les substances insolubles, que renferment ces res premières, mélangées au tartrate de chaux précipité ; plus tard, ces nces soumise à l'action de l'acide sulfurique se colorent et souillent le it. La marche suivante est alors préférable (Kestner).

Pulvérise le tartre ou la lie, on délaye la poudre dans 4 ou 5 fois son d'eau et on ajoute peu à peu, en agitant, de l'acide chlorhydrique à dissolution des sels, en quantité variable par conséquent avec la osition du produit brut. L'acide chlorhydrique dilué met l'acide tar-

trique en liberté, forme du chlorure de potassium et du chlorure de calcium, mais dissout peu la matière colorante du vin ; on filtre et on lave le résidu insoluble. La liqueur claire est ensuite additionnée de carbonate de chaux en poudre ; du gaz carbonique se dégage, en donnant lieu à une vive effervescence, et il se produit du chlorure de calcium, qui reste dans la liqueur, ainsi que du tartrate de chaux, qui se précipite. La neutralisation obtenue, on lave le tartrate de chaux, par décantation suivie de filtration, et on le traite ensuite comme il a été dit plus haut (§ 1340), pour le transformer en acide tartrique.

I. — ÉMÉTIQUE.

P. mol. : $C^8H^4KSbO^{14}$ ou $C^8H^3KO^{10}(SbO^3,HO) = 323 = C^4H^4\Theta^6,K,SbO^3$.

1342. *Synonymes* : Antimonio-tartrate acide de potasse, tartre stibié, tartrate de potasse et d'antimoine. — *Sel incolore* de l'éther-acide antimonio-tartrique, très réfringent, cristallisant en *octaèdres à base rhombe*, avec 1 équivalent d'eau, $C^8H^4KSbO^{14} + HO$, découvert en 1631 par Adrien de Mynsicht. — *Densité* : 2,598. — *Efflorescent* ; perd 1 équivalent d'eau à 100° et donne un dérivé par déshydratation vers 180°. — *Solubilité* : 1 partie dans 14,5 parties d'eau froide, et dans 1,9 parties d'eau bouillante. — *Pouvoir rotatoire* considérable : $\alpha_j = +$ 150°,2. — *Acide*. — *Émétique* et *très toxique*.

1343. Préparation. — L'émétique s'obtient en faisant bouillir une dissolution de tartrate acide de potasse avec de l'oxyde d'antimoine (Glauber).

L'acide tartrique étant à la fois acide bibasique et alcool bi-atomique, sature une de ses fonctions acides, en se combinant à la potasse, pour former le tartrate acide de potasse. Ce dernier sel, par l'action de l'oxyde d'antimoine, en présence de l'eau bouillante, s'éthérifie, l'une de ses fonctions alcooliques donnant naissance à un éther de l'acide antimonieux, SbO^3,HO. L'émétique, ou antimonio-tartrate acide de potasse, est le produit de ces deux réactions successives ; il est donc à la fois sel monopotassique, éther antimonieux, acide monobasique et alcool mono-atomique (M. Jungfleisch) :

$$C^8HK(H^2O^2)(SbO^3,HO)(O^4)^2 \text{ ou } CH(OH),CO^2K,CH(SbO^2),CO^2H.$$

On met dans une capsule de porcelaine 30 grammes de bitartrate de potasse, 22,5 grammes d'oxyde d'antimoine précipité (§ 1036) et 375 grammes d'eau bouillante. Le bitartrate de potasse doit être exempt de chaux, et l'oxyde d'antimoine ne doit pas contenir d'arsenic. On fait bouillir pendant quarante ou quarante

minutes, en remplaçant de temps en temps l'eau disparue, manière à maintenir constant le niveau dans la capsule, on verse sur un filtre. L'émétique cristallise par refroidisse-t. Les eaux mères évaporées en fournissent une nouvelle ntité. Les cristaux égouttés sont desséchés à l'air entre deux les de papier; on doit éviter de les chauffer ou de les laisser sés trop longtemps dans l'atmosphère, parce qu'ils s'effleuri-nt. Le contact prolongé des solutions concentrées d'émétique la peau doit également être évité.

II. — Acide mucique.

mol. : $C^{12}H^{10}O^{16}$ ou $C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{4}(O^{4})^{2}=210=C^{4}H^{4}(OH)^{4}(CO^{2}H)^{2}$.

Acide-alcool, incolore, pulvérulent, en *prismes clinorhombiques* microscopiques, ouvert par Scheele en 1780. — *Fusible*, puis décomposable par la chaleur. — *Solubilité* : très faible dans l'eau froide; 1 partie dans 80 parties d'eau bouillante; soluble dans l'alcool. — *Isomère* de l'acide saccharique.

345. Préparation. — L'acide mucique résulte de l'oxydation certains hydrates de carbone, tels que le galactose :

$$C^{12}H^{12}O^{12}+6\,O=C^{12}H^{10}O^{16}+H^{2}O^{2}.$$

est le sucre de lait qui sert le plus souvent pour sa prépa-n. On l'oxyde par l'acide azotique.

ns une capsule de porcelaine relativement grande, on chauffe ammes d'acide azotique ordinaire avec 30 grammes de sucre t. Dès que l'action commence à se manifester par un déga-nt de gaz nitreux, on éteint le feu : l'attaque se continue anément. La réaction terminée, on ajoute à la liqueur un e d'eau égal au sien, et on laisse refroidir. On décante le le sur un filtre, puis on lave à l'eau distillée, par décanta-suivie de filtration, l'acide mucique qui s'est déposé sous pulvérulente. On sèche enfin le produit à l'air libre, entre feuilles de papier à filtrer.

ur avoir l'acide mucique pur, on met l'acide mucique brut en nsion dans l'eau, et on le neutralise à l'ébullition par le nate d'ammoniaque; on purifie le sel ammoniacal par des llisations répétées, puis on régénère l'acide mucique en

Densité : 1,4835 à 4°. — *Point de fusion :* 156°. — *Distill*
tiellement. — *Solubilité :* 1000 parties d'eau en dissolve
2,242 parties à 15°; 25,72 parties à 75°. — Très soluble da
— *Isomère* de l'acide para-oxybenzoïque et de l'acide m

1347. PRÉPARATION. — Le phénol, en présence de
température l'anhydride carbonique et engendre
(MM. Kolbe et Lautemann) :

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{14}H^6O^6.$$

La réaction s'accomplit en plusieurs phases (Kolbe
le gaz carbonique vers 200°, en donnant du phénol et
sodé, composé dans lequel le sodium figure à la fois
et à l'état de phénol sodé, l'acide salicylique étant un a

$$2\,C^{12}H^5NaO^2 + C^2O^4 = C^{12}H^6O^2 + C^{14}H^4$$

Le salicylate de soude sodé, traité par les acides m
salicylique.

Dans une marmite de fonte, on mélange 1 équivalent
40 parties de soude solide préalablement dissoute, ou 9
savonniers, avec un peu plus de 1 équivalent de phén
chauffe ; l'eau distille ainsi que le phénol en excès, et on
rose, solide, qui est le *phénol monosodé*. On l'introduit
faisant partie d'un appareil distillatoire (fig. 140, § 224
munie d'un bouchon que traverse un tube coudé, pénét
panse. On chauffe la cornue, en la plongeant dans u
porte la température à 180°. On fait alors passer dan
de gaz carbonique (§ 753), lavé à l'eau (§ 419) et des
furique (§ 430). La réaction formulée plus haut s'acco

cristallin sur un tampon de coton, disposé dans un entonnoir, on e à la trompe, et on le lave de même avec une petite quantité d'eau). L'acide essoré est coloré; on le purifie par dissolution dans l'eau ante et refroidissement de la solution filtrée. La purification du produit borieuse à pratiquer en petit. On la réalise en grand par distillation de dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

cide pur et sec, mélangé avec 10 fois son volume d'acide sulfurique con-, ne se colore pas en jaune.

solution aqueuse et froide d'acide salicylique se colore en violet par les le peroxyde de fer.

même préparation effectuée avec la potasse au lieu de la soude, donne cide para-oxybenzoïque. Cet isomère de l'acide salicylique se forme éga- nt quand on chauffe à 220°, dans un courant de gaz carbonique, le salicy- le potasse (Kolbe).

5.

ALCALIS.

A. — Méthylammine.

P. mol. : C^2H^5Az ou $C^2H^2,AzH^3 = 31 = 4$ vol. $= CH^3,H^2Az$.

— *Synonymes :* Monométhylammine, méthyliaque. — *Alcali mono-ammoniacal naire*, gazeux, incolore, à odeur ammoniacale, découvert par Wurtz en 1849. *Liquéfiable* un peu au-dessous de 0°. — *Solubilité* : 1150 volumes dans 1 vo- e d'eau à 12°,5 ; 959 volumes à 25°. — *Combustible* à l'air. — *Très alcalin.*

9. Préparation par l'éther azotique. — La réaction de l'ammoniaque s éthers à acides minéraux engendre les sels d'ammoniaques composées, que, sous l'action du même réactif, les éthers à acides organiques four- t des amides. Les éthers à hydracides (M. W. Hofmann) et les éthers ues se prêtent particulièrement bien à la production de la première on :

$$C^2H^2(AzHO^6) + AzH^3 = C^2H^5Az,AzHO^6.$$

r préparer la méthylammine par l'action de l'éther azotique sur l'am- que, on introduit dans un flacon à fond aussi large que possible, me d'éther méthylazotique, avec un peu plus de 1 volume de solution se concentrée d'ammoniaque, puis on abandonne le tout pendant ues jours. L'éther azotique disparaît peu à peu, d'autant plus rapi- t que la surface de contact des deux liquides est plus développée; une semaine environ, le liquide est devenu homogène. La réaction ors accomplie.

introduit le produit dans un ballon B (fig. 304, § 1163), suivi d'un flacon r L, contenant une petite quantité de lessive concentrée de potasse, puis tube à dégagement *mn*, qui conduira le gaz dégagé sur la cuve à mer-

cure H. On ajoute, par le tube de sûreté à entonnoir *e*, un excès d
de potasse caustique, puis on chauffe. La méthylammine gazeuse,
liberté par la potasse, se dégage, se dessèche en L, puis se ren
mercure, où on la recueille.

Le gaz ainsi obtenu est toujours fortement souillé d'ammoniaque
de diméthylammine et de triméthylammine, provenant de réaction
daires. L'ammoniaque peut être séparée en remplaçant le flacon lave
un flacon de Woulf contenant de l'eau, qui dissout les gaz alcalins;
tralise la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, on évapore à s
on traite le résidu pulvérisé par l'alcool absolu bouillant, qui laisse
le chlorhydrate d'ammoniaque ; la liqueur alcoolique, filtrée et
(fig. 141, § 225), laisse un résidu de chlorhydrate de méthylammin
ci, traité par la potasse, comme il a été dit, fournit un gaz non mélan
moniaque, mais retenant toujours de la diméthylammine et de l
thylammine, sur la séparation desquelles nous ne nous arrêterons pa

La méthylammine brûle, lorsqu'on l'allume à l'air, avec une flam
nâtre et livide. Sa solubilité dans l'eau permet de répéter avec elle
riences indiquées pour montrer la solubilité de l'ammoniaque (§
solution aqueuse, préparée comme il vient d'être dit, agit sur le tou
sur un grand nombre de sels métalliques comme l'ammoniaque elle
toutefois les sels de cadmium et de nickel sont précipités par la m
mine sans que celle-ci, ajoutée en excès, redissolve les oxydes mé
formés.

1350. Préparation par le chlorhydrate de triméthylammine.
chlorhydrate de triméthylammine (§ 1352), porté à 280° ou 285°, se
en triméthylammine, éther méthylchlorhydrique et chlorhydrate de m
thylammine (M. Vincent) :

$$3\,(C^2H^2)^3AzH^4Cl = 2\,(C^2H^2)^3AzH^3 + 2\,C^2H^3Cl + (C^2H^2)AzH^4Cl.$$

Les deux premiers de ces corps étant très volatils, le dernier reste s
l'appareil. On opère dans un ballon, que l'on chauffe au bain d'huile à
pérature indiquée, aussi longtemps qu'il se dégage des gaz. Ces
sont dirigés dans un flacon de Woulf, contenant de l'acide chlorh
dilué qui arrête la triméthylammine. Après refroidissement, on p
le résidu, on le traite par l'alcool absolu bouillant, dans un ballo
d'un réfrigérant à reflux (fig. 313, § 1210), pendant une demi-he
chlorhydrate d'ammoniaque reste insoluble. La solution alcoolique, f
distillée, donne du chlorhydrate de monométhylammine ; celui-ci fou
base libre quand on le traite par la potasse (§ 1349).

B. — Triméthylammine.

P. mol. : C^6H^9Az ou $(C^2H^2)^3AzH^3 = 59 = 4$ vol. $= (CH^3)^3Az$.

1351. *Alcali mono-ammoniacal tertiaire*, liquide, doué d'une odeur repous

e, découvert par M. W. Hofmann. — *Point d'ébullition :* 9°,3. — *Solubilité* l'eau considérable. — *Très alcalin.*

2. PRÉPARATION. — La distillation en vase clos des vinasses de bette- préalablement évaporées jusqu'à la densité 1,34, fournit entre autres ts de l'ammoniaque et de la triméthylammine. Ces alcalis sont séparés tres corps qui les accompagnent, par combinaison avec l'acide chlor- ue dilué. La solution de leurs chlorhydrates, évaporée jusqu'à ce température d'ébullition soit 145°, donne par cristallisation un mé- de chlorhydrate d'ammoniaque et de chlorhydrate de triméthylam- l'eau mère est une solution de chlorhydrate de triméthylammine, contient presque plus de sel ammoniacal, ce dernier étant à peu soluble dans une solution concentrée de l'autre sel. C'est cette eau rupeuse, que l'industrie des salins de betteraves livre aux laboratoires. oncentrant jusqu'à ce qu'elle bouille à 155°, elle donne, par refroidis- , le chlorhydrate de triméthylammine cristallisé (M. Vincent).
ernier sel, traité par la potasse, fournit la triméthylammine libre. On dans un ballon suivi, d'abord d'un tube à dessécher (C, fig. 214, § 429) ant de la potasse caustique fondue, puis d'un appareil propre à liquéfier eur de triméthylammine (fig. 83, § 145 ou aussi § 1180), et refroidi mélange réfrigérant. Au moyen d'un tube à entonnoir, adapté au bou- u ballon, on verse sur le sel de la lessive de potasse concentrée, puis on e doucement. En raison de son point d'ébullition peu élevé, la trimé- mmine liquide ne se conserve qu'en vase scellé. Elle est combustible.

53. La dissolution aqueuse s'obtient de la même manière, en dirigeant dans un appareil de Woulf, contenant de l'eau, z qui se dégage du ballon. On peut encore faire réagir ammes de chlorhydrate de triméthylammine et 15 grammes aux vive pulvérisée, en opérant comme pour l'ammoniaque 7). Pour absorber l'alcali engendré par les quantités précé- s de réactifs, 30 grammes d'eau suffisent.
tte dissolution présente des réactions qui rappellent beaucoup de l'ammoniaque.

C. — **Hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium.**

mol. : $C^8H^{13}AzO^2$ ou $(C^2H^2)^4AzH^4O,HO = 91 = 4$ vol. $= (CH^3)^4AzHO$.

Alcali énergique, solide, cristallin, déliquescent, fixant le gaz carbonique de découvert par M. W. Hofmann. — *Préparé* par l'action de l'oxyde d'argent l'eau sur l'iodure correspondant. — *Non volatil;* décomposé par la chaleur cool méthylique et triméthylammine.

55. IODURE DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM. — Ce sel résulte de

fortement et fournisse une abondante cristalli
tétraméthylammonium. Après refroidissement,
duit solide, on l'essore et on le sèche à l'air en
papier à filtrer ; il perd ainsi l'excès de triméth
souille. On peut le faire recristalliser en le d
marie dans le moins possible d'eau chaude et l
par refroidissement.

D. — Aniline.

P. mol. : $C^{12}H^7Az$ ou $C^{12}H^4,AzH^3 = 93 = 4$ vol.

1356. *Synonymes :* Amidobenzol, benzidal, kyanol, phénylam
incolore, huileuse, à odeur vineuse et désagréable, découver
dorben. — *Densité :* 1,0361 à 0°. — *Solidifiable* par le froi
— 8°. — *Point d'ébullition :* 183°,7. — *Solubilité :* 3,11
100 de solution aqueuse à 16° ; 3,58 parties à 56° ; 5,18 p
l'alcool, à l'éther et à l'acétone. — Se colore à la lumière.

1357. Préparation. — L'aniline est aujour
industriel, qui s'obtient par la réduction d
(Zinin) :

$$C^{12}H^5,AzO^4 + 3\ H^2 = C^{12}H^7Az + 2\ H^2O$$

La purification de l'aniline étant difficile, il
de nitrobenzine très pure, préparée avec la
cristallisable.

Les agents de réduction qui fournissent l'ani
riés ; dans les laboratoires, on se sert d'ordin
de limaille de fer et d'acide acétique, lequel mé

1,0587 ou 8° Baumé), et 60 grammes de limaille de fer non
ée de corps gras; on bouche la cornue, on l'agite et on la
se aussitôt sur le fourneau. Le plus souvent, une réaction
tueuse se déclare spontanément; si elle tarde à se manifes-
n chauffe légèrement, puis on éteint le feu dès qu'elle a
encé. Pendant sa première partie, une certaine quantité de
enzine non réduite est entraînée à la distillation; dès que
dernière s'est arrêtée, on cohobe, puis on chauffe modéré-
l'appareil. L'aniline passe dans le récipient avec une cer-
quantité d'eau. La distillation doit être poussée jusqu'à des-
ion du résidu resté dans la cornue. On transvase dans un
le contenu du récipent, et, après repos, on sépare par dé-
ion l'aniline de la liqueur aqueuse. On dessèche ensuite le
e en le laissant en contact avec un peu de chlorure de cal-
sec, puis on le rectifie (fig. 144, § 235), en séparant les pre-
s portions, qui sont encore mélangées d'eau, et en isolant
i passe vers 183°.

8. Réactions. — L'aniline, en présence de l'eau, agit peu sur le tour-
; elle forme cependant des sels stables. Elle précipite les sels de fer, de
t d'aluminium, mais non l'azotate d'argent.

solution aqueuse, additionnée d'une solution récente de chlorure de
, prend une belle coloration violette (Runge). La liqueur, agitée dans
be à essais avec de l'éther, cède à celui-ci une belle matière colo-
bleue (*mauvéine*) et devient rouge.

liqueur contenant 10 grammes d'aniline, 10 centimètres cubes d'acide
ydrique, 22 grammes de bichromate de potasse et 10 centimètres
d'acide sulfurique, pour 2 litres d'eau, teint peu à peu, en noir très
(*noir d'aniline*), le coton (100 grammes) qu'on y plonge; on agite
on dans le mélange froid, puis on élève lentement la température jusqu'à
ition. Le coton doit au préalable avoir été lavé dans l'eau bouillante,
isée au carbonate de soude, puis rincé.

uffée pendant quelques minutes à l'ébullition, dans un tube à essais,
a moitié de son volume de bichlorure d'étain anhydre, l'aniline fournit
elle matière colorante violette, la *violaniline*.

59. Transformation en rouge d'aniline. — L'aniline pure
e naissance à un beaucoup moins grand nombre de matières
antes, que son mélange avec ses homologues supérieurs, les
dines $C^{n}H^{2n-5}Az$. Ce mélange, soumis à l'action d'agents d'oxy-
n très divers, engendre les sels de plusieurs bases com-
s, les *rosanilines* $C^{38}H^{19}Az^{3}O^{2}$; ces bases sont incolores,

mais forment des sels doués d'une belle coloration rouge, et sont fort usitées comme matières tinctoriales, sous les noms de rouge *d'aniline*, *fuchsine*, *magenta*, *solférino*, *azaléine*, etc. L'oxydant le plus employé, pour produire le rouge d'aniline, est l'acide arsénique, qui passe à l'état d'acide arsénieux.

On opère d'ordinaire avec le mélange que le commerce nomme *aniline pour rouge ;* c'est un liquide bouillant entre 132° et 205°, obtenu par réduction d'une nitrobenzine convenablement chargée d'orthonitrotoluène et de paranitrotoluène. Dans un matras d'essayeur, on introduit 10 grammes d'aniline pour rouge, 12 grammes d'acide arsénique et 10 grammes d'eau ; la masse s'échauffe et il se forme des arséniates d'aniline et de toluidines. On chauffe alors le matras, en le tenant à une certaine distance au-dessus d'une flamme de gaz, et en le tournant sans cesse autour de son axe : l'eau se volatilise d'abord, puis l'aniline en excès entre en ébullition. On maintient dès lors la température telle, que les vapeurs se condensent dans le col du matras et que le liquide condensé retombe dans le mélange. La masse prend une coloration rouge, qui s'accentue de plus en plus; en même temps, elle s'épaissit. La réaction dure plus ou moins longtemps, suivant la quantité de matière sur laquelle elle porte. Il faut éviter de chercher à l'abréger en chauffant trop fortement, le produit s'altérant et devenant brun aux températures supérieures au point d'ébullition de l'aniline. L'opération est terminée lorsqu'un échantillon du produit, prélevé à l'extrémité d'une baguette, a une couleur mordorée et une cassure vitreuse. Le mélange est alors formé d'arséniate et d'arsénite de rosaniline, ainsi que de quelques corps étrangers. On laisse un peu refroidir, et avant que le produit soit solidifié, on verse sur lui 50 grammes d'eau additionnée de 8 grammes de carbonate de soude, et on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes; l'acide arsénieux et l'acide arsénique passent partiellement à l'état de sels de soude solubles, et il se sépare une masse pâteuse d'arséniate basique de rosaniline. Après décantation, cette dernière est traitée à l'ébullition par 500 grammes d'eau ; on filtre la liqueur bouillante, pour séparer une résine brune, et on ajoute aussitôt au liquide clair et fortement coloré en rouge 25 ou 30 grammes de chlorure de sodium. Par double décomposition, il se forme de l'arséniate de soude et du chlorhydrate de rosaniline ; ce dernier, étant insoluble

l'eau salée, se précipite en flocons. Après refroidissement, cueille le dépôt sur un filtre, on le lave avec fort peu d'eau e, puis on le dissout dans 40 à 50 fois son poids d'eau lante ; le chlorhydrate de rosaniline cristallise par refroiment.

chlorhydrate de rosaniline, ou fuchsine, n'est que peu soluans l'eau froide, qu'il colore cependant en rouge intense. Si, l'eau bouillante, dans laquelle on agite sans cesse un échede laine blanche ou de soie blanche, on ajoute une petite tité de fuchsine en dissolution, la fibre animale fixe la macolorante et se teint en rouge, tandis que l'eau se déco- par des additions répétées, mais toujours limitées, de re colorante, on teint la laine ou la soie d'une couleur de en plus foncée ; celle-ci résiste aux lavages à l'eau froide, que pratique ensuite avant de sécher les écheveaux à l'air.

E. — Quinoléine.

P. mol. : $C^{18}H^7Az = 129 = 4$ vol. $= G^9H^7Az$.

Synonyme : Quinoline. — *Base liquide*, incolore, à odeur désagréable, découpar Gerhardt en 1845. — *Densité :* 1,1081 à 0°. — *Point d'ébullition :* 238°. *Hygroscopique ;* se combinant à l'eau pour former un *hydrate* $C^{18}H^7\,Az + 3\,HO$. *Solubilité :* très faible dans l'eau froide, plus forte à chaud. Miscible avec l'alcool, er ou le sulfure de carbone.

61. Préparation. — Le meilleur mode de préparation de la oléine est basé sur la réaction synthétique suivante : en préde l'acide sulfurique concentré, un mélange de glycérine, line et de nitrobenzine, donne de la quinoléine et de l'eau Skraup) :

$$3\,C^6H^8O^6 + 2\,C^{12}H^7Az + C^{12}H^5,AzO^4 = 3\,C^{18}H^7Az + 11\,H^2O^2.$$

réaction donnant lieu à un boursouflement considérable, oit opérer dans un appareil de très grandes dimensions. Dans cornue tubulée de 1 litre, faisant partie d'un appareil distille (fig. 140, § 224), on introduit 60 grammes de glycérine euse, et 50 grammes d'acide sulfurique concentré. D'un côté, on mélange 12 grammes de nitrobenzine et 19 grammes line (ces deux dernières provenant de benzine cristallisable),

puis on ajoute ce second mélange au premier, en agitant afin de dissoudre le sulfate d'aniline formé. L'appareil étant disposé à la manière ordinaire, on chauffe très doucement et on éteint le feu dès que des vapeurs commencent à se dégager. Une réaction tumultueuse ne tarde pas à se déclarer : elle se calme au bout de quelques minutes. On laisse un peu refroidir, on cohobe, et on recommence à chauffer, ce qui provoque une nouvelle réaction vive, de peu de durée. On cohobe de nouveau et on maintient dès lors la cornue à la température à laquelle la masse commence à fournir des vapeurs. Après deux heures de chauffage, pendant lesquelles on a reporté de temps en temps dans la cornue le liquide distillé, on laisse refroidir un peu, on ajoute 500 grammes d'eau et on distille. Les premières portions de la vapeur d'eau entraînent la nitrobenzine qui a échappé à la réaction.

Lorsque l'eau cesse de passer laiteuse, on arrête, on nettoie le récipient ou on le remplace, on ajoute dans la cornue la quantité de lessive de soude nécessaire pour rendre le mélange fortement alcalin et on distille de nouveau. La quinoléine, qui se trouvait à l'état de sulfate, a été mise en liberté par la soude; elle distille avec la vapeur d'eau. On poursuit la distillation aussi longtemps que le liquide passe laiteux. On laisse reposer le produit de la distillation et on isole, par décantation, la quinoléine de l'eau à laquelle elle est mélangée.

1362. Le mode opératoire précédent, suffisant pour constater la formation de la quinoléine, est peu recommandable lorsqu'il s'agit de préparer une certaine quantité de cette base. Il vaut mieux alors opérer dans un ballon de 2 litres, muni d'un réfrigérant à grande surface et disposé à reflux (fig. 316, § 1249), en chauffant au bain de sable. On mélange 120 grammes de glycérine avec 100 grammes d'acide sulfurique concentré, puis on ajoute 24 grammes de nitrobenzine et 38 grammes d'aniline. On provoque la réaction énergique, indiquée plus haut, en chauffant d'abord doucement, puis en supprimant le feu dès qu'elle s'est manifestée. En renouvelant le chauffage lorsque l'ébullition s'est calmée, celle-ci reprend encore avec intensité, mais, après quelques alternatives analogues, elle se continue tranquillement. On maintient alors la masse en ébullition lente pendant 3 ou 4 heures. Le boursouflement ne permet guère de dépasser les doses précitées; mais, si l'on se propose de préparer une plus forte quantité de quinoléine, on effectue sur ces mêmes doses, la première partie de la réaction, jusqu'à cessation de l'ébullition tumultueuse; on réunit ensuite dans un même ballon les produits de plusieurs traitements semblables, pour les chauffer ensemble, pendant 1 heure, dans l'appareil disposé comme il a été dit. Après refroidissement,

oute à la masse 6 fois son volume d'eau et on place sur le ballon un on traversé par 2 tubes : l'un de ces tubes communique avec le réfri- disposé pour distiller; l'autre pénètre jusqu'au fond du ballon, où il ttra de diriger un courant de vapeur d'eau. On chauffe le ballon au e sable jusque vers 100°, et, au moment où l'ébullition va commencer, passer la vapeur d'eau. Celle-ci est fournie le plus simplement par llon contenant de l'eau en ébullition et portant un bouchon traversé tube coudé, auquel s'adapte un caoutchouc relié au tube de verre nt la vapeur dans le mélange. La vapeur d'eau entraîne la nitrobenzine pas réagi. Lorsque l'eau condensée est devenue limpide, on laisse un froidir, on change le récipient, et on ajoute dans le ballon de la soude que, en quantité suffisante pour rendre le mélange fortement alcalin. auffe de nouveau le bain de sable, puis on fait passer une seconde fois eur qui entraîne la quinoléine. Celle-ci est décantée, desséchée par act de quelques fragments de potasse caustique fondue, puis soumise stillation fractionnée (§ 231 et suivants), afin de séparer l'aniline qui ppé à la réaction : on recueille ce qui passe entre 230° et 240°.

purifier complètement la base, on la dissout d'ordinaire dans 6 fois ids d'alcool concentré et on ajoute à la dissolution le poids d'acide sul- exactement nécessaire pour former du sulfate acide de quinoléine. Ce précipite en une poudre cristalline blanche. Après refroidissement, on les cristaux à la trompe, on les lave avec un peu d'alcool froid et on he. Décomposés par la potasse, ils donnent de la quinoléine pure, que traîne par la vapeur d'eau, que l'on sépare et que l'on dessèche.

t préférable cependant de passer par le tartrate acide de quinoléine, ile à purifier par des cristallisations dans l'eau. On l'obtient en dissol- quinoléine dans de l'acide tartrique, pris en quantité suffisante pour une solution neutre, ajoutant un poids d'acide tartrique égal à celui fallu employer, et laissant cristalliser.

F. — Quinine.

P. mol. : $C^{40}H^{24}Az^2O^4 = 324 = C^{20}H^{24}Az^2O^2$.

Alcaloïde di-ammoniacal tertiaire, cristallisable, incolore, inodore, à saveur e, découvert en 1820 par Pelletier et Caventou. — *Point de fusion* : 177°. — *ilité* : 1 partie dans 1960 parties d'eau à 15°. Très soluble dans l'éther, le oforme, les hydrocarbures et les huiles grasses. — *Pouvoir rotatoire* : α_D = 6°, en solution chloroformique à 2 centièmes.

E DE QUININE : $C^{40}H^{24}Az^2O^4 + 3\,H^2O^2$. — *Cristaux* incolores, *fusibles* à 57° en per- de l'eau. — *Solubilité* : 1 partie dans 1670 parties d'eau à 15°; très soluble l'éther, mais non dans les carbures. — *Pouvoir rotatoire* : α_D = — 149°,54, lution à 3 pour 100, dans l'alcool à 80 centièmes.

E DE QUININE OFFICINAL : $(C^{40}H^{24}Az^2O^4)^2$, $S^2H^2O^8 + 14$ HO. — *Synonyme* : e de quinine basique. — Sel incolore, très faiblement *alcalin au tournesol*, lisant en aiguilles fines et longues, dérivées d'un *prisme rhomboïdal oblique*. *florescent*, en perdant 5 équivalents d'eau; devenant anhydre à 100°. — *Solu-* : 1 partie dans 755 parties d'eau à 15°, dans 30 parties d'eau bouillante,

d'eau, dans laquelle on a mis 2 grammes d'a
100 grammes de quinquina finement concas
heure, on verse sur une toile, puis on fait su
deux traitements successifs, avec des quant
égales aux précédentes. On réunit les lique
ajoute un lait de chaux (§ 903), préparé avec
vive et 60 grammes d'eau : les alcaloïdes d
en dissolution sous forme de chlorhydrates
cipités en même temps qu'un excès de ch
matières colorantes. On filtre; on lave le
le délayant dans de l'eau froide et en le v
filtre ; on l'essore, puis on le sèche à une d
pulvérise finement le produit sec, on l'intr
avec 150 grammes d'alcool à 90 centièmes,
au bain-marie. Les alcaloïdes se dissolvent
lant. On filtre. On distille la solution alcool
ou mieux fig. 141, § 225) en chauffant au
sur le résidu 50 grammes d'eau, on porte
laisse tomber goutte à goutte dans le mélang
de l'acide sulfurique dilué au dixième. On
charbon animal lavé (§ 742), et on chauffe
pendant une demi-heure, en agitant fréqu
lore en grande partie la liqueur. On filtre,
dans une petite capsule de porcelaine et po

e avec un peu d'eau froide, avant de les faire recristalliser. l est enfin desséché à l'air, à basse température, en évitant orescence.

6.

AMIDES

A. — Acétamide.

P. mol. : $C^4H^5AzO^2 = 83 = 4$ vol. $= C^2H^3O, AzH^2$.

Synonyme : Amide acétique. — *Amide primaire,* solide, incolore, à odeur parière, cristallin, découvert en 1847, par MM. Dumas, Malaguti et Le Blanc. — *ité :* 1,159. — *Point de fusion :* 78°. — *Point d'ébullition :* 221°. — *Soluble* l'eau et dans l'éther.

56. Préparation. — L'acétamide résulte, avec de l'eau, de la mposition de l'acétate d'ammoniaque par la chaleur :

$$C^4H^4O^4, AzH^3 = C^4H^5AzO^2 + H^2O^2.$$

opère dans un petit appareil distillatoire (fig. 140, § 224). lace dans la cornue, dont la capacité est 180 centimètres , 50 grammes d'acide acétique cristallisable, auquel on e peu à peu de l'ammoniaque concentrée, jusqu'à réaction ne. On chauffe la cornue. Il distille d'abord de l'eau de plus us chargée d'acétate d'ammoniaque, puis, la température uant à s'élever, il passe un liquide huileux et incolore, qui idifie au contact des corps froids; c'est l'acétamide. On remalors le récipient par le vase dans lequel on se propose cueillir ce corps, ballon ou matras, en cessant de plonger l'eau le nouveau récipient, puis on pousse la distillation à épuisement du contenu de la cornue.

fixant, par un bouchon percé, un thermomètre dans la ure de la cornue, on dirige mieux l'opération. On change le ent lorsque la température a dépassé 180°; la décompodu sel ammoniacal est dès lors achevée, l'eau a disparu et este plus qu'à distiller l'acétamide.

r avoir l'acétamide pur, il est nécessaire de distiller une de fois le produit, en recueillant ce qui passe entre 215° 2°. Les portions qui bouillent au-dessous de 200° sont tou-

fondu au bain-marie.

On peut encore chauffer l'acide acétique crist
marie, et y projeter, par petits fragments, du ca
niaque solide, ce qui détermine une vive effer
tralisation atteinte, la masse donne, lorsqu'on l
de l'acétate d'ammoniaque en grands cristaux ;
elle fournit d'autant plus facilement l'acétamide
mélangée d'eau.

B. — Oxamide.

P. mol. : $C^4H^4Az^2O^4 = 88 = 4$ vol. $= C^2O^2$

1367. — *Amide bi-ammoniacal primaire*, incolore, pulvéru
prismes rhomboïdaux obliques, découvert par Bauhof en 18
— *Sublimable* sans fusion préalable. — *Solubilité* : 1 par
d'eau froide ; plus soluble à chaud ; presque insoluble dans

1368. Préparation. — Conformément à un
production des amides, l'oxamide résulte de l'a
niaque sur l'éther oxalique (Bauhof) :

$$(C^4H^4)^2,C^4H^2O^8 + 2\,AzH^3 = C^4H^4Az^2O^4 + 2\,C$$

On dissout de l'éther oxalique dans son volu
on ajoute au mélange, en agitant vivement,
d'ammoniaque en solution aqueuse concentr
trouble aussitôt et dépose bientôt en abonda
pulvérulent, incolore et cristallin. On laisse l'a

ment, à cause de la faible solubilité de l'éther dans la eur aqueuse ; on l'accélère en agitant fréquemment.

u lieu d'employer l'éther oxalique pur, on peut traiter direc- nt par l'ammoniaque le produit brut de l'action de l'acide ique desséché sur l'alcool, recueilli par simple distillation 35) : l'excès d'acide se trouve changé en sel ammoniacal ble, que les lavages éliminent.

C. — Nitrile formique ou acide cyanhydrique.

P. mol. : C^2AzH ou $CyH = 27 = 4$ vol. $= CAzH$.

Synonymes : Acide prussique, formonitrile. — Liquide *incolore*, mobile, doué e *odeur d'amandes amères*, connu des prêtres égyptiens, décrit par Scheele 1782. — *Densité :* 0,6969 à 18°. — *Cristallisable* à — 14°. — *Point d'ébullition :* 1. — Miscible à l'eau. — *Altérable* sous l'influence d'une trace d'ammoniaque. *Extrêmement toxique.*

0. Synthèse. — Sous l'influence des étincelles électriques, l'acétylène directement sur l'azote libre pour produire l'acide cyanhydrique erthelot) :

$$C^4H^2 + Az^2 = 2\,C^2AzH.$$

s une éprouvette à gaz, on mélange sur le mercure 1 volume d'acé- et 1 volume d'azote, puis on ajoute 6 ou 8 volumes d'hydrogène. Ce r gaz ne joue pas un rôle direct dans ction, mais il augmente beaucoup son ment. On introduit dans l'éprouvette trémités de deux tubes recourbés, e l'indique la figure 323, et traversés es fils de platine qui dépassent leurs s. Ces fils, destinés à servir de conduc- se trouvent ainsi isolés l'un de l'autre e verre des tubes. Comme à l'inté- de l'éprouvette, ils aboutissent dans sphère gazeuse, ils y donnent entre extrémités des étincelles électriques, 'on vient à les mettre extérieurement mmunication avec une bobine de Ruhm-

Fig. 323. — Synthèse de l'acide cyanhydrique.

Après avoir fait agir une série de fortes étincelles pendant un quart e, on arrête l'expérience, on enlève les tubes avec les conducteurs, et roduit dans l'éprouvette de l'eau chargée d'un peu de potasse caustique. gitation, celle-ci dissout les vapeurs cyanhydriques formées. On enlève uvette sur une soucoupe et on retourne brusquement le tout au-dessus cuve à mercure. Il est dès lors facile de recueillir avec une pipette le

liquide resté dans l'éprouvette. Additionné d'un mélange à parties é sulfate ferreux et de sulfate ferrique, il fournit un précipité ocreux addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique, on redissout les o fer précipités et on fait apparaître du bleu de Prusse, qui démontr mation de l'acide cyanhydrique.

1371. Préparation. — L'acide cyanhydrique se for même temps que du sulfate de potasse et du ferrocyanur et de potassium, dans la décomposition du ferrocyan potassium par l'acide sulfurique dilué :

$$4\,[(C^2Az)^3Fe,K^2] + 3\,S^2H^2O^8 = 6\,C^2AzH + 3\,S^2K^2O^8 + 2\,[(C^2Az)^3Fe,$$

On opère dans un appareil distillatoire (fig. 141, § 2 place dans la cornue ou dans le ballon, choisis d'une cap 300 centimètres cubes, 10 grammes de ferrocyanure de sium finement concassé, avec 8 grammes d'acide sulfuriq centré, préalablement mélangé à 150 grammes d'eau. A l mité basse du réfrigérant, on adapte un tube coudé, pé jusqu'au fond d'un flacon qui recevra le produit; ce récipi plongé dans l'eau froide et contient 50 grammes d'eau. On doucement, la réaction s'accomplit et l'acide cyanhydriq densé se rend dans le flacon avec une certaine quantité Le ferrocyanure de potassium fournit ainsi 22 pour 100 poids d'acide cyanhydrique, soit $2^{gr},2$ pour les doses in ci-dessus. L'acide passant surtout dans les premiers mom l'opération, le produit est d'autant plus dilué que l'on pr plus longtemps la distillation.

Pendant la préparation de l'acide cyanhydrique, on doi soigneusement le contact de ce corps *extrêmement toxiqu* mélange de ses vapeurs avec l'atmosphère du laboratoire

1372. La même réaction permet d'obtenir l'acide anhydre et pur. alors dans un ballon muni d'un réfrigérant de Liebig, incliné de à faire refluer les liquides condensés. Un tube coudé réunit l'orifice du réfrigérant à un flacon laveur contenant une solution saturée de de calcium; ce dernier est suivi lui-même d'un flacon à dessécher (A, fig. 214, § 430), garni de chlorure de calcium sec et concassé. laveur et le flacon à dessécher sont plongés dans le liquide d'un bain marie, qu'on maintiendra à une température comprise entre 50° et dant toute la durée de l'expérience; ils arrêteront la vapeur d'eau cheront l'acide cyanhydrique, qui est gazeux à la température ind

de ces appareils, la vapeur sèche sera dirigée, par l'intermédiaire d'un réfrigérant bien refroidi, soit dans un tube en U, entouré d'un mélange rant (fig. 83, § 145), soit plus simplement au fond d'un matras refroidi même manière (§ 1222). Avant de commencer l'expérience, on garnit mier réfrigérant avec de l'eau chauffée vers 60° ou 70° : la vapeur d'eau densera en grande partie, mais non l'acide cyanhydrique.

ntroduit dans le mélange en réaction une quantité d'eau plus faible que ndiquée (§ 1371) pour la préparation de l'acide cyanhydrique dilué. On 10 parties de ferrocyanure pulvérisé, par le mélange refroidi de ies d'acide sulfurique avec 14 parties d'eau. Pour empêcher les sou- ts, on ajoute 4 parties de sable siliceux (grès). L'opération bien te donne ainsi 18 parties d'acide cyanhydrique sec pour 100 parties de anure décomposé.

ide pur, fourni par cette méthode, peut se conserver longtemps sans ion. Sa conservation n'est pas entravée quand on l'additionne d'une d'un acide minéral, tandis que la présence d'une fort petite quantité oniaque, provoque sa destruction, avec coloration brune de plus en plus et formation de produits solides.

tons que la même opération pratiquée avec les mêmes doses de s, dans un simple appareil distillatoire (fig. 142, § 226), suivi d'un ntouré d'un mélange réfrigérant, fournit de l'acide mélangé d'une té d'eau assez limitée.

. Propriétés. — L'acide cyanhydrique sec brûle à l'air avec une presque blanche, teintée de violet.

u se fixe sur l'acide cyanhydrique, très lentement lorsqu'elle est nais plus rapidement en présence de l'acide chlorhydrique (Pelouze) : le formique est ainsi transformé en sel ammoniacal correspondant :

$$C^2AzH + 2\,H^2O^2 = C^2H^2O^4, AzH^3.$$

ffit, en opérant sous une cheminée à tirage bien établi, de mélanger à s égaux, l'acide cyanhydrique sec avec l'acide chlorhydrique fumant, u'en quelques minutes une réaction énergique se déclare, puis s'accom- avec un dégagement de chaleur capable de provoquer une ébullition e du mélange : l'acide formique distille et peut être recueilli, puis risé (§ 1313); il reste du chlorhydrate d'ammoniaque.

ide sulfurique exerce une action analogue, mais plus lente ; lorsqu'il centré, il détruit l'acide formique produit d'abord, et dégage de l'oxyde bone.

D. — Nitrile propionique.

P. mol. : $C^6H^5Az = 55 = 4$ vol. $= G^2H^5, GAz$.

Synonymes : Propionitrile, cyanure d'éthyle, éther éthylcyanhydrique. — *de, incolore*, doué d'une odeur à la fois éthérée et cyanhydrique, découvert par

Pelouze en 1834. — *Densité :* 0,7998 à 4°. — *Point d'ébullition :* 96°,1. — So dans l'eau; miscible à l'alcool et à l'éther.

1375. PRÉPARATION. — Le nitrile propionique prend naissance, en m temps qu'une certaine proportion de *nitrile formique de l'éthylam* dans la réaction de l'éthylsulfate de baryte ou de potasse sur le cyan potassium (Pelouze) :

$$C^4H^4,S^2HKO^8 + C^2AzK = C^6H^5Az + S^2K^2O^8.$$

On opère dans un appareil distillatoire ordinaire (fig. 141, § 22 chauffant la cornue au bain d'huile. Il est bon de ne pas opérer sur d grandes quantités à la fois. On dessèche d'abord avec soin l'éthyl de potasse pur et le cyanure de potassium pur, on mélange intimeme deux sels à poids égaux, puis on chauffe 250 grammes du mélange. On peu à peu la température du bain d'huile jusque vers 300°. Il dist liquide huileux, jaunâtre, à odeur alliacée. La distillation achevée, on tionne ce liquide d'eau acidulée par l'acide sulfurique, qui fixe l'ammo et le nitrile éthylammiformique. On décante le liquide insoluble d liqueur aqueuse, et on le met en contact avec de l'oxyde de mercur vérisé. On agite de temps en temps et on maintient la masse à une t rature voisine de 60°, afin d'éliminer complètement l'acide formique, cyanhydrique et quelques produits sulfurés. Après 24 heures, on disti produit agité avec une solution saturée de chlorure de calcium, cè réactif l'alcool et l'eau qu'il renferme. On le décante, on le dessè contact avec quelques fragments de chlorure de calcium anhydre, et le rectifie en recueillant à part ce qui passe entre 95° et 98°.

On n'obtient ainsi que 1/10 environ du poids de l'éthylsulfate emp

Le propionitrile fixe les éléments de l'eau, surtout sous l'influe alcalis hydratés, pour former le sel ammoniacal correspondant (MM. Malaguti et Le Blanc) :

$$C^6H^5Az + 2\,H^2O^2 = C^6H^6O^4,AzH^3.$$

Il suffit de le chauffer avec de la potasse aqueuse, et mieux encore la potasse alcoolique, dans un ballon muni d'un réfrigérant à refl obtenir du propionate de potasse, qui reste dissous, et de l'ammoni se dégage. L'acide sulfurique provoque une réaction semblable ; il e de l'acide propionique et du sulfate d'ammoniaque.

E. — Nitrile oxalique ou cyanogène.

Équiv. : C^2Az ou $Cy = 26 = 2$ vol. *P. mol.* : $C^4Az^2 = 52 = 4$ vol. =

1376. *Gaz incolore*, à odeur forte rappelant celle des amandes amères, déco Gay-Lussac en 1815. — *Densité :* 1,8064 par rapport à l'air; 25,533 par l'hydrogène. — *Liquéfiable* par refroidissement à — 20°,7, en un liquide inc *Cristallisable* à — 34°,4. — *Solubilité :* 4,5 volumes dans 1 volume d'eau à

PRÉPARATION. — Le cyanure de mercure se détruit au rouge sombre ant du mercure et du cyanogène (Gay-Lussac) :

$$2\,C^2AzHg = C^4Az^2 + Hg^2.$$

ême temps une portion du cyanogène se polymérise et engendre du *anogène* $(C^2Az)^n$.

ère dans un appareil composé d'une cornue et d'un tube à dégage- rendant sur la cuve à mercure. On commence par exposer le cyanure cure pulvérisé, dans une étuve chauffée à 100°, afin de chasser l'eau osition qu'il retient. On l'introduit ensuite dans la cornue et on . La décomposition s'effectue, le mercure se condense dans le col de ue, qui a été incliné de manière à le faire écouler vers la cuve, tandis gaz se dégage. Le paracyanogène, sous la forme d'une matière solide e, reste dans la cornue.

ison de la température élevée qu'il faut atteindre et de la résistance e par le mercure de la cuve au dégagement gazeux, il est bon d'em- la cornue de se déformer en la lutant (§ 249).

qu'il s'agit de préparer une petite quantité seulement de cyanogène, opérer la destruction du cyanure de mercure dans un tube de verre eu fusible, fermé par un bout, et portant à l'autre bout le tube à déga- .

anogène est trop soluble dans l'eau pour être manipulé sur ce liquide. tion aqueuse se colore rapidement, surtout à la lumière, et dépose ons bruns; après altération spontanée, elle est chargée de diffé- oduits, parmi lesquels figure en quantité notable l'oxalate d'ammo- (Woehler), c'est-à-dire le sel ammoniacal de l'acide organique dont ogène est le nitrile :

$$C^4Az^2 + 4\,H^2O^2 = C^4H^2O^8, 2\,AzH^4.$$

lit, en effet, de filtrer la liqueur, de l'aciduler par l'acide acétique et litionner d'une solution de chlorure de calcium, pour voir apparaître ipité d'oxalate d'ammoniaque.

anogène, enflammé à l'air, brûle avec une flamme pourpre.

F. — Urée ou amide carbonique.

P. mol. : $C^2H^4Az^2O^2 = 60 = CH^4Az^2O$.

ynonymes : Carbamine, carbamide. — *Amide-amine* incolore, inodore, llisé en *prismes à base carrée*, découvert dans l'urine par Rouelle le jeune 73. — *Densité* : 1,323. — *Point de fusion* : 132°. — *Décomposable* à une rature un peu supérieure. — *Solubilité* : 1 partie dans 1 partie d'eau à 19° s 5 parties d'alcool froid; presque nulle dans l'éther.

1379. Synthèse. — Le cyanate d'ammoniaque C^2Az est un isomère de l'urée. Sous diverses influences, ment par une élévation modérée de sa températ change en urée (Wœhler). La production synthétique ne diffère donc pas notablement de celle du cyanat niaque.

Ce dernier sel résulte d'une double décomposition entre le cyanate de potasse et le sulfate d'ammoniaque.

Le *cyanate de potasse*, qui est ainsi la matière prem production synthétique de l'urée, s'obtient en oxydant cyanure de potassium par du bioxyde de manganèse. à l'étuve le ferrocyanure pulvérisé, jusqu'à expulsion de son eau de cristallisation, et on le réduit en po fine; d'autre part, on chauffe jusque vers 200°, dans mite de fonte, du bioxyde de manganèse finement pulv de chasser toute l'eau qu'il contient. Après refroidiss mélange intimement 2 parties de sel sec avec 1 bioxyde, et on chauffe le tout dans une marmite de mieux dans une capsule de tôle de fer, très aplatie. B le rouge, la réaction se manifeste en quelques points page bientôt dans la masse entière; des taches noir montrent en quelques points, s'accroissent rapidement hissent le mélange primitivement gris. Le dégagement d qui accompagne la réaction, doit être modéré par une continue, pratiquée au moyen d'une spatule de fer; précaution, il entraînerait une altération partielle du potasse formé. D'ailleurs l'oxygène de l'air intervient du bioxyde de manganèse, et l'agitation facilite son co le produit. Il arrive un moment où la masse noire devie par suite de la fusion du cyanate de potasse; dès que molle, on enlève le vase du feu. Par refroidissement, devient très dur. On le pulvérise finement et on l'épuis froide, qui dissout le cyanate et laisse comme résidu manganèse.

On ajoute à la solution de cyanate de potasse une qu sulfate d'ammoniaque équivalente à celle du cyanate qu tient, soit 205 grammes de sulfate d'ammoniaque pour l provenant de 280 grammes de ferrocyanure de potassium liqueur n'est pas trop diluée, la double décomposition

édiatement, et il se sépare du sulfate de potasse cristallisé. On
ate la liqueur, on lave rapidement le sel déposé, avec fort
d'eau froide, on réunit l'eau de lavage à la liqueur et on
ore le tout au bain-marie. Pendant les premiers temps, on
e le sulfate de potasse, qui se dépose par la concentration,
le traite comme le précédent, le cyanate de potasse s'ac-
lant dans l'eau mère. Finalement, on évapore à siccité au
marie. Pendant cette opération, la chaleur a changé le cyanate
moniaque en urée. On traite le résidu pulvérisé par l'alcool
lant, dans un ballon chauffé au bain-marie; l'urée se dis-
tandis que le sulfate de potasse reste insoluble. On filtre à
d sur un entonnoir couvert, et on distille la liqueur de ma-
à enlever la plus grande partie de l'alcool (fig. 142, § 225);
e cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique
entrée.

n purifie le produit égoutté en le dissolvant de nouveau dans
ou trois fois son poids d'alcool chaud, agitant avec un peu
oir animal, filtrant et faisant cristalliser par refroidissement.
aporation spontanée, mais ménagée, des eaux mères alcooli-
s, fournit des cristaux d'urée très volumineux.

80. Extraction de l'urine. — L'urine émise par un homme, pendant
-quatre heures, contient une quantité d'urée qui est généralement voi-
de 30 grammes. Ce liquide d'excrétion peut fournir l'urée qu'on isole
ent des composés qui l'accompagnent.

évapore l'urine, d'abord à feu nu, jusqu'à réduction à 1/10 de son vo-
primitif, puis au bain-marie jusqu'à 1/15 du même volume. On laisse
dir complètement le résidu, puis on l'additionne de son volume d'acide
que concentré, non chargé de vapeurs nitreuses. Il cristallise en abon-
de l'azotate d'urée $C^2H^4Az^2O^2$,$AzHO^6$ (Proust). On refroidit exactement la
en entourant d'eau froide, ou mieux d'eau glacée, le vase qui la
nt, ce qui achève la séparation des cristaux. On essore ces derniers à
mpe, sur un tampon de fulmi-coton, on les lave rapidement et de la
manière avec une très petite quantité d'eau glacée. Ils restent d'or-
e assez fortement colorés en jaune.

dissout à chaud les cristaux colorés, dans la moitié de leur poids d'eau
ée de 1/10 d'acide azotique, et on projette, par petites portions, dans le
ge en ébullition, du chlorate de potasse finement pulvérisé. La liqueur
olore rapidement, mais non sans qu'une certaine proportion d'urée soit
e; on doit donc limiter autant que possible la quantité de réactif em-
. On arrête l'opération dès que le liquide n'a plus qu'une coloration
peu foncée. Après cristallisation, on essore l'azotate d'urée à la trompe

et on le lave à l'eau glacée, comme il a été dit plus haut. Il est décoloré (M. Roussin).

Pour isoler l'urée elle-même, on dissout l'azotate d'urée dans l'eau on ajoute lentement du carbonate de baryte pulvérisé, qui forme de l'a de baryte et du gaz carbonique, en mettant l'urée en liberté. Après tralisation au tournesol, on laisse refroidir, on filtre pour séparer l'a de baryte qui a cristallisé, ainsi que l'excès de carbonate de baryte, évapore l'eau mère à sec, au bain-marie. Le résidu, repris par l'alcoo cède l'urée à ce véhicule. On termine la purification ainsi qu'il a é plus haut (§ 1379).

LIVRE TROISIÈME

ANALYSE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE QUALITATIVE

1.

RÉACTIFS

n énumérant les principaux réactifs usités en analyse quali-e, nous donnerons les indications nécessaires pour les pré-r et reconnaître leur pureté.

1. Dissolvants neutres. — *Eau distillée.* — (Voy. *Préparation*, et § 526, *Essai*, § 527.)

ool ordinaire. — On se sert surtout d'alcool à 90 centièmes (§ 1216) lcool absolu (§ 1210). Dans les deux cas, il doit avoir été privé par ation de toute substance étrangère, être volatil sans résidu, brûler avec amme bleuâtre à peine visible, présenter l'odeur franche, caractéris-de sa pureté, et enfin, après dilution par l'eau, ne pas agir sur la re de tournesol.

er ordinaire. — L'éther lavé à l'eau (§ 1239) suffit généralement pour yse minérale. On emploie même l'éther du commerce, qui est chargé ol, toutes les fois que ce dernier liquide ne gêne pas dans la réaction. r doit être volatil sans résidu et ne pas communiquer à l'eau, avec la-on l'agite, la propriété de rougir le tournesol. Il n'est pas inutile de er ici que les vapeurs d'éther sont combustibles et que le maniement iquide exige des précautions particulières (§ 1240).

Chloroforme. — Il doit être limpide et volatil sans résidu ; agité avec de l'eau, il ne doit pas rendre celle-ci acide ou précipitable par l'azotate d'argent.

Sulfure de carbone. — Ce véhicule doit également être limpide et volatil sans résidu. Celui du commerce peut servir d'ordinaire après une rectification (§ 767). Sa vapeur étant extrêmement combustible, il faut ne le manier qu'à une distance suffisante des foyers en combustion.

1382. Hydrogène sulfuré. — Les réactions de l'acide sulfhydrique sont au nombre des premières que l'on pratique pour la détermination des bases ; ce corps constitue donc l'un des réactifs les plus usités. On l'emploie de préférence sous forme de gaz ; aussi un appareil à fonctionnement intermittent (§ 398 et suivants), au moyen duquel on peut dégager du gaz au moment voulu, et dans lequel on fait réagir l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique sur le sulfure de fer (§ 633 et suivants), existe-t-il en permanence dans les laboratoires. Le gaz doit être lavé à l'eau (§ 419 et suivants) avant d'être mis en contact avec la substance sur laquelle on le fait agir. Le plus ordinairement, on le dirige bulle à bulle dans les dissolutions ; on termine alors l'appareil par un tube de verre coudé, que l'on fixe à l'aide d'un tube de caoutchouc au tube abducteur du flacon laveur, et que l'on fait plonger verticalement jusqu'au fond du liquide à traiter. On laisse arriver lentement le gaz jusqu'à saturation de ce dernier, c'est-à-dire jusqu'à ce que, le vase qui contient la liqueur étant bouché exactement puis agité, le mélange cesse de manifester une absorption et dégage au contraire du gaz lorsqu'on enlève ensuite le bouchon. Cette action prolongée du réactif est absolument indispensable s'il ne s'agit pas seulement de constater une réaction, mais d'effectuer une séparation.

L'hydrogène sulfuré étant soluble dans l'eau (§ 637), on se contente quelquefois d'avoir de l'eau saturée de ce gaz, qu'on conserve dans un flacon exactement clos. En versant cette dissolution dans la liqueur à traiter par l'hydrogène sulfuré, on peut constater les mêmes réactions qu'avec le gaz lui-même. Toutefois une semblable dissolution est d'une conservation difficile, l'oxygène de l'air la détruisant rapidement (§ 638), avec dépôt de soufre ; la présence de ce dernier corps, qui rend le liquide laiteux, est un indice de l'altération et de la mise hors d'usage du réactif. D'ailleurs, la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans

ıe dépassant pas 4 volumes, il devient nécessaire d'em-
un volume considérable de sa dissolution pour faire
ənir un poids relativement très faible de réactif, ce qui
beaucoup les liqueurs. Ces considérations suffisent pour
carter l'usage habituel de l'hydrogène sulfuré en dissolution
'eau.

s les laboratoires où un grand nombre de personnes s'oc-
t d'analyse minérale, on produit le gaz sulfhydrique dans
ıpareils à fonctionnement intermittent, de grande dimen-
au sortir du flacon laveur, on le dirige dans un tube
quel s'embranchent, en aussi grand nombre qu'il est néces-
des tubulures fermées par des robinets. Ces derniers étant
ıés par des ajutages auxquels sont adaptés des caout-
s, il est facile aux opérateurs de fixer à l'un de ces ajutages
ɔe de verre coudé et propre, de plonger celui-ci dans la
ır à expérimenter, et de laisser écouler le gaz bulle à bulle,
vrant convenablement le robinet.

passage trop rapide du réactif gazeux doit toujours être
l'absorption par le liquide ne se faisant qu'avec une vitesse
e, il entraîne la déperdition dans l'atmosphère d'un gaz
ıe, même à faible dose (§ 633). Cette dernière considération,
ɔn n'apprécie pas toujours exactement la valeur, et aussi
convénients nombreux qu'entraîne d'une autre manière
ısion de l'hydrogène sulfuré dans l'atmosphère des labora-
la détérioration des instruments métalliques, l'altération
ucoup de réactifs, le trouble apporté dans certaines réac-
pendant qu'on les effectue, etc., font qu'on doit donner
ɔpareils à hydrogène sulfuré des dispositions particulières
éloigner des laboratoires. Le mieux est de leur réserver un
ıpécial, séparé du laboratoire proprement dit par un espace
au grand air, et ventilé énergiquement par un appareil
ique. L'emploi, pour la ventilation, de tuyaux d'appel
nés par des flammes de gaz, doit être évité, l'hydrogène
é pouvant former avec l'air, dans ces tuyaux, des mélanges
ifs énergiques (§ 638).

3. Acides minéraux. — *Acide sulfurique.* — On l'emploie
l'état concentré (D = 1,84), soit en solution aqueuse au
ıe, après avoir constaté sa pureté (voy. *Essai*, § 630).

rarement. Un acide pur, amené par dilutio
1,11 à 1,12, et contenant de 22 à 25 pour 100
vient au contraire dans la généralité des cas (v

Eau régale. — (Voy. § 679.)

Acide fluorhydrique. — L'acide sec et gazeu
que sa dissolution aqueuse ; on le dirige (§ 697
plomb ou de platine, dans un creuset de pla
matière à attaquer ; on a soin d'opérer sous
à tirage énergique, afin d'expulser régulièreme
ses vapeurs corrosives. Une dissolution aqueus
conservée dans une bouteille de gutta-percha,
employée dans le même but, mais moins effi
doit pas être chargée d'acide sulfurique ni d'ac
cique.

Acide hydrofluosilicique. — Cet acide est
tion aqueuse de densité 1,03 à 1,04 (voy. *Pré*
§ 777).

Acide sulfureux. — Dissolution aqueuse satu
que l'on conserve à l'abri de l'air.

Acide phosphoreux. — Solution aqueuse d
cristallisé (§ 705) dans 10 parties d'eau.

Acide borique. — L'acide fondu et pulvér
essais au chalumeau. On le conserve à l'abri de

)ullition avec l'acide azotique (*acide sulfureux*). Un acide l'acide sulfureux devient pur par distillation sur un peu 'de de plomb.

tartrique. — Solution de 1 partie d'acide cristallisé lans 3 parties d'eau. La liqueur s'altère sous l'influence ins végétaux qui s'y développent; en versant quelques de chloroforme pur, au fond du flacon bouché où on la e, on supprime cet inconvénient.

oxalique. — Solution de 1 partie d'acide pur (§ 1338) parties d'eau.

Oxydes métalliques. — *Potasse caustique.* — Solution rtie de potasse pure dans 10 parties d'eau, présentant é 1,08 environ (voy. *Essai*, § 783).

caustique. — Solution de 1 partie de soude pure dans es d'eau, présentant la densité 1,11 environ (voy. *Essai*,

oniaque. — La solution aqueuse concentrée, renfermant 19 centièmes de son poids d'ammoniaque, est souvent e. Elle a l'inconvénient d'abandonner une grande partie qu'elle contient, sous l'influence d'une faible élévation érature. On la dilue d'ordinaire jusqu'à la densité 0,96, lire jusqu'à ce qu'elle renferme seulement 10 centièmes niaque (voy. *Essai*, § 588).

ate de baryte. — L'hydrate solide et cristallisé sert dans s par voie sèche. L'*eau de baryte* est beaucoup plus mme réactif (§ 885).

le chaux. — (Voy. § 903.)

e de mercure jaune ou rouge. — (Voy. § 1121 et § 1120.)

e de cuivre. — (Voy. § 1096.)

xyde de plomb. — (Voy. § 1076.)

de de plomb. — (Voy. § 1078.)

ate d'oxyde de bismuth. — (Voy. § 1065.)

Sulfures. — *Sulfhydrate d'ammoniaque.* — Ce sel des réactifs les plus importants. Il transforme en sulfures métaux dont les sels ne sont pas décomposés par l'hydro-

gène sulfuré, dans leurs solutions acides. Il précipite certains sesquioxydes. De plus, il forme, avec quelques sulfures insolubles dans l'eau, des combinaisons solubles qui permettent de les séparer des sulfures ne possédant pas cette propriété. La solution aqueuse de sulfhydrate neutre d'ammoniaque (§ 877) convient surtout dans les deux premiers cas (voy. *Essai*, § 879). La solution du même sel, chargée d'un excès de soufre et fortement colorée en jaune (§ 878), doit être préférée comme dissolvant des sulfures, quelques-uns de ces derniers, le protosulfure d'étain par exemple, étant difficilement dissous par le sel non chargé de soufre en excès.

Monosulfure de sodium. — Solution de 1 partie de sel cristallisé (§ 824) dans 10 parties d'eau.

1387. Corps simples. — *Métaux.* — Des lames bien décapées de *zinc*, de *fer* et de *cuivre*, servent à décomposer certaines solutions salines dans lesquelles on les plonge. On les découpe dans des feuilles laminées de 1 millimètre d'épaisseur, en leur donnant une largeur de 12 à 15 millimètres.

Le *zinc* parfaitement pur est de plus utilisé en grenailles ou en lames coupées à la cisaille (voy. *Essai*, § 951).

Chlore. — Le chlore est surtout employé en dissolution dans l'eau (§ 651). La solution saturée est conservée à l'abri de l'air et de la lumière.

Brome. — Le brome remplace avantageusement le chlore dans beaucoup de cas, à cause de sa forme liquide. L'eau saturée de brome est également usitée.

Eau iodée. — C'est de l'eau saturée d'iode. On la maintient saturée en mettant avec elle, dans un flacon, quelques paillettes d'iode cristallisé, et en l'abritant de la lumière.

1388. Sels de potassium. — *Iodure de potassium.* — Solution de 1 partie de sel pur dans 10 parties d'eau.

Cyanure de potassium. — La solution aqueuse de cyanure de potassium étant altérable, il vaut mieux conserver le sel pur à l'état solide, dans un flacon bien bouché, et le dissoudre, au moment d'en faire usage, dans 4 fois son poids d'eau froide. Dans tous les cas, la dissolution servant de réactif doit précipiter l'azotate de plomb en blanc pur (*sulfures*) ; de plus, après traitement par un excès d'acide chlorhydrique, lequel dégage de l'acide cyanhydrique dont il faut éviter l'action délétère, et après évaporation à siccité, le résidu doit être entièrement soluble dans l'eau

). Le sel solide est en outre employé dans les essais au neau.

rocyanure de potassium. — Solution de 1 partie de sel du erce (§ 985) dans 12 parties d'eau.

ricyanure de potassium. — Solution de 1 partie de sel dans ties d'eau. Cette dissolution étant assez rapidement alté- (§ 990), il vaut mieux conserver le sel cristallisé et le dis- seulement au moment de s'en servir.

focyanate de potasse ou *sulfocyanure de potassium.* — on de 1 partie de sel dans 10 parties d'eau. La liqueur doit colore, et ne pas se colorer après addition d'acide chlorhy- pur.

tate de potasse. — Le sel pur (voy. *Essai*, § 802), étant ent d'oxydation dans les réactions par voie sèche, est vé à l'état cristallisé.

tite de potasse. — Solution de 1 partie de sel dans 2 parties neutralisée exactement par l'acide acétique et filtrée. Le doit dégager en abondance des vapeurs rutilantes, quand raite par l'acide sulfurique étendu. On peut le remplacer zotite de soude (§ 835).

hromate de potasse. — Solution de 1 partie de sel dans ties d'eau. Le sel du commerce, purifié par une cristal- n dans l'eau bouillante (§ 1003), est d'ordinaire suffisam- our.

omate neutre de potasse. — Solution de 1 partie de sel cris- dans 10 parties d'eau.

manganate de potasse. — Solution saturée à froid, pré- avec le sel cristallisé.

a-antimoniate de potasse acide (§ 1042). — Solution de e de sel dans 20 parties d'eau, préparée vers 50° et filtrée efroidissement. Le réactif doit être neutre au tournesol, précipiter l'azotate de potasse ni le chlorhydrate d'ammo- , et précipiter le sulfate de soude. Comme sa dissolution est apidement altérable, il vaut mieux conserver le sel sec ssoudre au moment du besoin.

. Sels de soude. — *Sulfate de soude.* — Solution

de 1 partie de sel pur (voy. *Essai*, § 859) dans 10 parties d'eau.

Sulfate acide de soude. — Ce réactif sert, à l'état solide, dans les réactions par voie sèche.

Hyposulfite de soude. — Solution de 1 partie de sel du commerce dans 8 parties d'eau.

Hypochlorite de soude. — La solution commerciale, connue sous le nom d'*eau de Javel concentrée* (§ 831), ou encore la *liqueur de Labarraque* (§ 832), sont d'un usage avantageux comme oxydants, ou, plus directement, comme chlorurants.

Carbonate de soude. — Solution de 1 partie de sel pur et sec, ou de 2,7 parties de sel pur et cristallisé, dans 5 parties d'eau (voy. *Essai*, § 842). Le sel sec est employé dans les réactions au chalumeau.

Phosphate disodique. — Solution de 1 partie de sel pur et cristallisé (§ 864) dans 10 parties d'eau.

Borate de soude. — Le borax pur et sec est usité dans les essais au chalumeau. Il doit, par fusion ignée, fournir un liquide incolore et limpide.

Sulfite acide de soude. — Une solution de ce sel, préparée en saturant de gaz sulfureux un mélange de 1 partie de carbonate de soude pur avec 4 parties d'eau (§ 853), est un réducteur énergique. Elle doit être conservée à l'abri de l'air.

Acétate de soude. — Solution de 1 partie de sel pur dans 10 parties d'eau. Le réactif doit être neutre au tournesol et incolore; il doit ne pas se troubler par l'azotate de baryte, ou par l'azotate d'argent.

1390. Sels ammoniacaux. — *Chlorhydrate d'ammoniaque.* — Solution de 1 partie de sel pur dans 8 parties d'eau. Le chlorhydrate d'ammoniaque pur se volatilise sans résidu quand on le chauffe sur une lame de platine; il est entièrement soluble dans l'eau; sa solution ne se trouble pas par l'azotate de baryte et ne se colore pas par l'hydrogène sulfuré.

Phosphate d'ammoniaque. — Solution de 1 partie de sel di-ammonique dans 10 parties d'eau.

Carbonate d'ammoniaque. — Solution obtenue à

esquicarbonate d'ammoniaque pur (voy. *Essai*, § 875), 4 par- d'eau et 1 partie d'ammoniaque pure concentrée. Le sel sec employé, dans les réactions par voie sèche, pour volatiliser ins acides à l'état de sels ammoniacaux.

sphate de soude et d'ammoniaque. — Ce sel, PO^5NaO, O,HO, pris à l'état solide, est un réactif usuel dans les essais halumeau. On le désigne souvent sous le nom de *sel de phore*. Au rouge, il perd son ammoniaque et son eau, puis it comme métaphosphate de soude, fusible en une perle parente.

lybdate d'ammoniaque. — La solution de ce sel, MoO^3,AzH^4O, l'acide azotique, est un bon réactif des acides phosphorique rsénique. On la prépare avec le molybdate d'ammoniaque allisé : on dissout 60 grammes de ce sel dans 200 grammes u tiède; on filtre et on ajoute à la liqueur 720 grammes d'acide que de densité 1,2; il y a redissolution du précipité formé ord; on laisse reposer une semaine, on complète 1 litre de ur en ajoutant de l'eau, et on filtre.

n obtient encore le même réactif en partant du sulfure de bdène naturel. On pulvérise finement le minerai, on le grille un fourneau à moufle, en évitant de chauffer trop fortement, u'à ce que le sulfure noir soit transformé en acide molyb- e jaune, et que la masse ne fournisse plus d'anhydride sul- ux; on met le produit en digestion, à une douce température, 5 ou 6 parties d'ammoniaque caustique, qui dissolvent de; on filtre, on évapore à sec la solution et on calcine le du au rouge sombre, pour détruire le sel ammoniacal. Le du ayant été mis en contact pendant quelques jours, et chauffé lusieurs reprises, avec de l'acide azotique, pour amener à t tribasique l'acide phosphorique provenant du minerai, on ore à sec au bain-marie, on dissout 1 partie du produit éché dans 4 parties d'ammoniaque caustique, on filtre rapi- ent et on verse la liqueur dans 15 parties d'acide azotique densité 1,20. Le mélange jaunit et dépose du phospho- ybdate d'ammoniaque jaune et cristallin, puis se décolore. Le tif peut être employé, après filtration, dès que la solution e de se troubler quand on la chauffe au-dessus de 50°.

xalate d'ammoniaque. — La solution de 1 partie de sel

neutre dans 20 parties d'eau est le réactif le plus caractéristique des sels de chaux.

Succinate d'ammoniaque. — Solution de 1 partie de sel neutre dans 15 parties d'eau.

1391. Sels des bases terreuses et alcalino-terreuses. — *Chlorure de baryum.* — Solution de 1 partie de sel pur (voy. *Essai*, § 889) dans 10 parties d'eau.

Azotate de baryte. — Solution de 1 partie de sel pur (voy. *Essai*, § 893) dans 15 parties d'eau.

Carbonate de baryte. — Ce sel pur et pulvérulent (§ 895), sert à précipiter certains oxydes de leurs dissolutions salines.

Acétate de baryte. — Solution de 1 partie de sel pur dans 10 parties d'eau. Sa pureté se vérifie comme celle du chlorure de baryum (§ 889), qu'il remplace lorsqu'on ne veut pas introduire un acide minéral dans le mélange à analyser.

Chromate de strontiane. — La solution aqueuse saturée précipite les sels de baryte et non ceux de strontiane. Le sel est obtenu en précipitant de l'azotate de strontiane par le chromate neutre de potasse, les deux sels étant en solutions saturées; on lave le précipité à la trompe avec de l'eau distillée froide, et on le fait cristalliser par refroidissement de sa solution dans l'eau distillée, saturée à l'ébullition.

Chlorure de calcium. — Solution de 1 partie de sel pur et cristallisé dans 5 parties d'eau. Le réactif doit être neutre au tournesol, ne pas se colorer par le sulfhydrate d'ammoniaque, et ne pas dégager d'ammoniaque quand on le chauffe avec les alcalis.

Fluorure de calcium. — Spath fluor choisi aussi pur que possible et pulvérisé finement.

Sulfate de chaux. — Solution aqueuse saturée, obtenue par le contact prolongé du gypse cristallisé et réduit en poudre, avec l'eau distillée froide. La solubilité du sulfate de chaux étant faible (1 partie de sel dans 450 parties d'eau), il est nécessaire que la saturation soit atteinte, ce qui exige beaucoup de temps et de fréquentes agitations. Le réactif doit être filtré.

lfate de magnésie. — Solution de 1 partie de sel pur (voy. , § 926) dans 10 parties d'eau.

lfate d'alumine. — Solution très concentrée, presque siru- , de sel pur (§ 940).

)2. Sels des métaux proprement dits. — *Sulfate de pro- le de fer.* — La dissolution de ce sel s'altérant rapide- par oxydation à l'air, on conserve le sel pur cristallisé 2), pour le dissoudre dans l'eau au moment d'en faire .

rchlorure de fer. — Solution de 1 partie de sel pur et neutre *Essai*, § 980), dans 10 parties d'eau. On obtient le même f en diluant la solution officinale (D = 1,26) jusqu'à la té 1,074, c'est-à-dire en la mélangeant avec 2 fois et demie oids d'eau.

otate de cobalt. — Solution de 1 partie de sel cristallisé dans rties d'eau.

otochlorure d'étain. — Solution de 1 partie de sel dans ties d'eau additionnées de 1 partie d'acide chlorhydrique. otochlorure d'étain étant fort oxydable à l'air, le réactif doit conservé dans un flacon exactement bouché et contenant une d'étain qui occupe toute sa hauteur; le métal maintient le minimum de chloruration.

hlorure d'étain. — Solution de 1 partie de sel cristallisé 30) dans 9 parties d'eau et 1 partie d'acide chlorhydrique. actif ne doit pas se troubler à chaud par le bichlorure de ire.

otate de bismuth. — Solution de 6,8 grammes de sel cris- (§ 1066) dans 18 grammes d'acide azotique pur, de den- ,332, à laquelle on ajoute une quantité d'eau suffisante pour r 100 centimètres cubes.

otate de plomb. — Solution de 1 partie de sel cristallisé 10 parties d'eau.

tate neutre de plomb. — Solution de 1 partie de sel cris- (§ 1320) dans 10 parties d'eau. Le réactif, additionné d'un de carbonate d'ammoniaque et filtré, doit donner une solu- ncolore (*cuivre*).

tionnées de 1 partie d'acide azotique. On verse u
de mercure métallique dans le flacon, où on
pour empêcher la formation de l'azotate d'oxyd
liqueur, précipitée par l'acide chlorhydrique ét
ne doit donner qu'un faible précipité noir ave
furé (*azotate d'oxyde de mercure*).

Azotate d'argent. — Solution de 1 partie de s
§ 1151) dans 20 parties d'eau.

Chlorure d'or. — Solution de 1 partie de sel
30 parties d'eau.

Bichlorure de platine. — Solution de 1 partie
dans 10 parties d'eau.

Chlorure de palladium. — Solution de 1 par
15 parties d'eau. Le sel s'obtient comme le cl
(§ 1157), en traitant le palladium par l'eau rég

1393. Réactifs divers. — *Indigo.* — On a
en agitant, 1 partie de bon indigo en poudre
sulfurique fumant. On opère lentement pour évi
du mélange et, par suite, l'altération de la r
quand on agit sur de grandes quantités, il est
de refroidir. Après quarante-huit heures de c
produit dans 150 parties d'eau, en agitant vi
refroidir et on filtre.

érisée dans 6 parties d'alcool à 80 centièmes, décantant, ımant le résidu et filtrant; il est préférable de diluer cette ure de 2 ou 3 fois son volume d'eau avant de l'employer.

npois d'amidon. — Liqueur opaline, obtenue en faisant l lir pendant quelques minutes 100 parties d'eau tenant en ɔnsion 1/2 partie d'amidon, laissant refroidir et filtrant. Ce .if ne se conserve pas.

inture de tournesol. — Le tournesol en pains du commerce onstitué par une substance colorante bleue, combinée à la ıx et mélangée avec des matières inertes, telles que le plâtre, aie, l'amidon, etc. Le composé organique coloré qu'il ren- ıe est bleu en présence des alcalis libres et rouge en pré- ɔe des acides libres; tel est le principe de l'emploi du nesol comme réactif.

a teinture de tournesol s'obtient en broyant au mortier rtie de tournesol en pains et en mettant la poudre en diges- , à une douce chaleur, dans 6 parties d'eau. Après 24 heures, ant lesquelles on agite de temps en temps le mélange tiède, iltre. La liqueur bleue obtenue est alcaline; elle constituerait réactif fort peu sensible à l'action des acides, ces derniers nt d'abord saturer les alcalis qu'elle contient avant de faire r sa nuance; on doit la *sensibiliser*. A cet effet, on la partage eux parties à peu près égales, dans deux capsules de porce- ɔ, puis on ajoute goutte à goutte et en agitant, à l'une des moi- de l'acide sulfurique très étendu. Lorsque la teinte passe ouge, on s'arrête, on mélange les deux portions de liqueur, e et bleue, ce qui ramène la coloration bleue de l'en- ɔle. On partage de nouveau le liquide en deux portions et ecommence le même traitement. Après quelques opérations ɔlables, dans chacune desquelles on neutralise la moitié des is, on arrive à obtenir une liqueur violacée, très sensible, e part aux alcalis qui la bleuissent, d'autre part aux acides a rougissent.

tte teinture est fort altérable; elle subit des fermentations a décolorent. On la conserve dans un flacon fermé, au fond el on a versé un peu de chloroforme pur, qui agit comme eptique et l'empêche de fermenter.

s changements de couleur du tournesol ne sont plus perçus

nettement aux lumières artificielles ordinaires. On peut cependant se servir le soir de ce réactif, en l'observant dans une pièce éclairée à la lumière monochromatique du sodium : le tournesol bleu y paraît noir et le tournesol rouge, incolore. La lumière en question se produit aisément en maintenant dans les parties les plus chaudes d'un brûleur de Bunsen, soit un fil de platine terminé par une boucle supportant une perle de sel marin fondu, soit, et mieux encore, une petite capsule de toile de platine, retenant par capillarité le même sel en fusion.

Phénol-phtaléine. — Solution de 1 partie de phénol-phtaléine dans 100 parties d'alcool faible. Le réactif, incolore en présence des acides, se colore en rouge vif sous l'action des bases minérales.

Papiers de tournesol. — En ajoutant à la teinture de tournesol sensible une *trace très faible* d'acide sulfurique ou de potasse, on obtient une liqueur rouge ou une liqueur bleue. On verse ces liqueurs dans des vases plats, tels que des cuvettes à photographie ou des assiettes, et on y plonge entièrement des feuilles de papier blanc, non collé, mais de texture un peu plus serrée que le papier à filtrer. Dès que les feuilles sont imbibées, au moyen d'épingles recourbées en crochet, on les suspend à des cordes tendues horizontalement, et on les laisse sécher à l'abri des vapeurs acides ou alcalines du laboratoire. On les conserve ensuite dans des bocaux fermés. Pour l'usage, on les découpe en lanières étroites. Le papier de tournesol bleu ou rouge doit posséder une coloration franche sans être trop foncée, et se mouiller facilement par les liquides. Il doit de plus être très sensible.

L'ammoniaque ne bleuit pas d'une manière permanente le papier de tournesol rouge; la couleur de ce dernier reparaît à mesure que l'alcali se volatilise à l'air.

Papier de curcuma. — Le papier jaune de curcuma se prépare comme les papiers de tournesol, mais avec la teinture alcoolique de curcuma. Cette dernière s'obtient en faisant macérer pendant quelques jours 1 partie de racine de curcuma pulvérisée, dans 6 parties d'alcool à 60 centièmes, décantant, exprimant le résidu et filtrant les liqueurs. Le papier jaune de curcuma vire au rouge brun sous l'action des alcalis. Il est moins sensible que le papier rouge de tournesol.

2.

ANALYSES PAR VOIE SÈCHE

A. — Essais au chalumeau.

La méthode d'analyse minérale par voie sèche, basée sur l'emploi umeau, a été imaginée par Anton Swab, mais elle a été développée par Gahn, puis par Berzelius et par Plattner. Entre des mains expé- es, elle conduit rapidement, avec peu de matière et en usant de fort simples, à des résultats remarquables. Appliquée à des mélanges complexes, elle exige cependant une grande habitude, une longue e. C'est cette considération qui la fait délaisser trop souvent. Toutefois, de s'être livré à quelques exercices fort simples pour que les essais umeau fournissent en peu de temps des renseignements précieux sur nce de certains éléments dans les analyser; ces essais conviennent ièrement pour un examen préalable pour contrôler les résultats fournis oie humide.

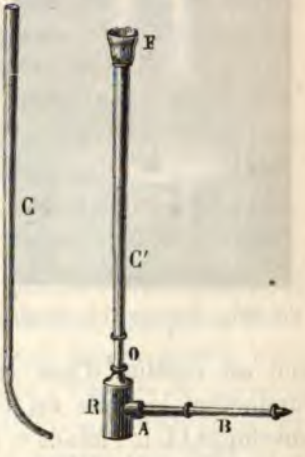


FIG. 324. — Chalumeaux.

5. *Chalumeau.* — Le chalu- est un instrument au moyen l on dirige avec la bouche un ir régulier dans une flamme ; ne ainsi à cette dernière une particulière, en même temps élève considérablement sa rature. C'est ce dernier fait onduit, dès une époque recu- utiliser l'instrument en ques- our la soudure des métaux.

halumeau le plus simple est un tube de fer, légèrement e, et recourbé à 90° au voisinage de son orifice étroit 24, C). Il se rouille sous l'influence de l'air humide qui le se, et son orifice se déforme alors rapidement, ce qui le met usage. On lui préfère le chalumeau de Gahn (fig. 324, C'). i est en laiton et se compose de plusieurs pièces : deux coniques FO et AB, à directions perpendiculaires, s'adap- O et en A, par des joints rodés, à un réservoir R retenant

l'humidité condensée pendant l'insufflation; en F, une é
chure d'ivoire permet d'appliquer commodément l'instr
sur les lèvres; enfin le tube AB se termine par un petit
conique de platine, dont la nature inaltérable maintient co
la forme et le diamètre de l'orifice de sortie. Si, tenan
main l'instrument par son réservoir, on souffle en F et on
le jet d'air sur la flamme
bougie, par exemple, les con
dans lesquelles s'effectue la c
tion sont profondément modi

Fig. 325. — Flamme d'une bougie.

1396. Flamme. — Dans les
tions normales, la flamme de
gie (fig. 325), étant alimenté
par la partie extérieure seul
ne peut être homogène. On s'a
de ce fait au premier exam
base, en D, c'est-à-dire près
mèche, elle se trouve rec
d'une sorte de petite capsu
bleu clair, dont les bords s'a
sent rapidement et se termi
même temps que la calott
rique. Dans l'axe de la flamm
le haut de la mèche et au-
est une partie conique soml
elle est revêtue d'une enveloppe B, également conique
lumineuse, laquelle est elle-même recouverte d'une
enveloppe LL'L'', mince et peu éclairante, qui va en s'épai
légèrement vers le sommet de la flamme.

Le corps gras fondu monte dans la mèche, par capillari
décompose par la chaleur, en donnant des produits gaz
occupent le milieu de la flamme. L'air affluant vers cell
les parties extérieures, on conçoit que la combustion soi
près nulle de C en A, où s'accomplit en quelque sorte
composition pyrogénée. Dans le cône lumineux B, l'
étant encore en quantité insuffisante, la combustion est
plète et la lumière est produite par les particules de c
non brûlées, qui se trouvent portées à une températ

cette partie de la flamme est surtout le lieu des réactions médiaires; la température s'y trouve limitée, mais les urs combustibles dominant, le milieu gazeux est réducteur. l'enveloppe extérieure LL'L", au contraire, l'oxygène inter- nt en quantité surabondante, la combustion est complète, arbon disparaît et avec lui la lumière; en même temps le mum de température se trouve atteint; enfin le milieu gazeux cydant.

qui précède s'applique à peu près exactement à toutes les mes éclairantes, autres que celle de la bougie, notamment à mme d'un brûleur de Bunsen non alimenté d'air par le bas.

97. Flammes d'oxydation et de réduction. — Si, au moyen alumeau, on dirige sur la flamme de la bougie, dont on a

Fig. 326. — Dard du chalumeau (flamme de réduction).

enablement recourbé la mèche, un jet d'air cylindrique, étroit gulier, de manière à produire une flamme conique et sensi- ent horizontale, cette flamme possède des propriétés diffé- es suivant la position que l'on donne à l'orifice de sortie de , et aussi suivant l'intensité de l'insufflation. Si l'on place l'ex- ité L du chalumeau en dehors de la flamme (fig. 326), et si souffle modérément, la composition de la flamme n'est que modifiée : le jet d'air devient la cause d'une combustion inté- re qui élève la température générale, mais comme il n'amène ne quantité d'oxygène limitée, le cône lumineux, riche en uits combustibles, subsiste avec un développement encore considérable; de telle sorte qu'un oxyde métallique réduc- qu'on place à son sommet brillant, en R, se trouve changé étal sous l'influence simultanée des gaz réducteurs et de mpérature élevée. On obtient ainsi la *flamme de réduction*.

oxydante : un métal oxydable qu'on y intr
oxyde. On obtient ainsi la *flamme d'oxyda*
atteint son maximum vers la pointe du dard.

Il est évident que la nature de la flam
influence notable sur la production des fe
de réduction : une flamme forte et contenan
gaz combustibles, est plus favorable à l'obtenti
tion, tandis que, le courant d'air restant le
de plus petites dimensions se prêtera mieux
feu d'oxydation. Les bougies, les lampes à
plate, les becs de Bunsen brûlant du gaz non
viennent bien pour le chalumeau ; parfois on t
par un ajutage (fig. 43, § 87, au milieu) qu
dans la direction à donner au jet d'air.

Les flammes réductrices et oxydantes jouant
l'emploi du chalumeau, il est nécessaire de s
duire facilement, ce qui exige une insufflatio
lière. Instinctivement, lorsqu'on souffle dans
fait agir simultanément tous les organes qui se
Or les poumons devant fonctionner alternativ
et à l'expiration, leur intervention ne saurai
ne doivent donc pas être l'agent direct de l'i
les joues qui doivent faire l'office de soufflets :
les poumons remplissent la bouche d'air, que
sans cesse sous une pression constante. La

gue par un exercice prolongé; ceux de la poitrine n'en ent pas éprouver.

Lorsqu'on sait produire un courant d'air continu et régulier, arrive vite à faire à volonté une flamme d'oxydation ou de réion, si l'on tient compte de ce qui a été dit plus haut. Toute- la réduction exige toujours un peu plus d'attention que l'oxyn. Un excellent exercice, recommandé par Berzelius, est le ant : Sur l'extrémité d'un cylindre de charbon de bois, on une partie plane, au milieu de laquelle on pratique une très e cupule, à peine creusée; on place dans cette cupule un ment d'étain métallique, de la grosseur d'un grain de millet, n le chauffe à la flamme de réduction. Il s'agit de maintenir obule fondu, nettement métallique, brillant, non terni par de de. Dès que la flamme, qui entoure le métal et qui doit rester ctrice, devient oxydante, l'étain se recouvre d'une couche de infusible. On s'entraîne à maintenir réduits des globules in de plus en plus gros.

Annons maintenant quelques renseignements sur les opéns pratiquées dans les essais par voie sèche. On verra rieurement les indications que l'on tire des résultats nus.

398. Essai dans un tube fermé par un bout. — Les tubes lon se sert sont des tubes à gaz, en verre mince et peu fusible, à 7 millimètres de diamètre et de 1 décimètre de longueur; les ferme à la lampe d'émailleur, à la manière d'un tube à ais (§ 171, fig. 116). On introduit au fond d'un tube de ce re une parcelle de la substance à essayer et on chauffe douent le bout fermé, en le tenant à une certaine hauteur ausus d'une flamme; puis, en l'approchant progressivement de e dernière, on porte peu à peu la température jusqu'au rouge. substance est-elle hydratée? de l'eau se dégage dès l'origine e manifeste en se condensant sur les parois froides du tube. te eau agit ou n'agit pas sur les papiers de tournesol, ce qui ique si un acide ou une base ont été mis en liberté. Parfois il sublime un produit solide : sel de mercure, sel ammoniacal, ure d'arsenic, etc. Parfois encore, un gaz se dégage : oxygène umant une allumette en ignition que l'on présente à l'orifice tube, gaz carbonique éteignant la même allumette, vapeurs

rutilantes, etc. Enfin les composés organiques laissent, pour la plupart, un résidu noir de charbon.

1399. Essai dans un tube ouvert par les deux bouts. — Les tubes ouverts ont les mêmes dimensions que les tubes fermés; ils sont en outre très légèrement coudés, à 2 ou 3 centimètres de l'une de leurs extrémités, et c'est au sommet de l'angle que l'on place intérieurement la substance à essayer. Dans cet appareil, un courant d'air s'établissant, c'est un véritable grillage que l'on effectue lorsque, tenant le tube un peu incliné, on chauffe le corps au-dessus d'une flamme. On reconnaît ainsi la présence de certains corps que la calcination (§ 1398) ne révèle pas; les sulfures et les arséniures donnent des anhydrides sulfureux et arsénieux, reconnaissables à leurs odeurs; ou bien encore certains composés, provenant ou non de l'oxydation, se subliment et se condensent dans la partie supérieure du tube.

1400. Essai sur le charbon. — Le charbon de bois constitue le support sur lequel on effectue, au chalumeau, un grand nombre de réactions réductrices. On choisit un cylindre de charbon, de 2 centimètres de diamètre environ, non fendu, et on le taille avec une râpe à bois, de manière à produire vers son extrémité un plan un peu incliné vers la base. C'est sur ce plan que l'on dépose la matière à chauffer; pour donner à celle-ci plus de stabilité, on pratique, au milieu de la partie plane, une petite cavité dans laquelle on dépose l'essai; on dirige ensuite sur celui-ci le dard du chalumeau. Ici les phénomènes effectués sont complexes. Tout d'abord la chaleur peut agir seule, comme dans le tube fermé; on peut de plus entourer la substance, soit de la flamme d'oxydation, soit de la flamme de réduction. On observe la fusion de la matière, avec ou sans changement de couleur, les altérations qu'elle éprouve par oxydation ou par réduction, le dépôt que forment sur le charbon les vapeurs émises, la réduction des métaux, la déflagration du produit, etc.

Le charbon permet en outre de faire intervenir certains réactifs, tels que le carbonate de soude et le cyanure de potassium, qui tous deux facilitent les réductions des métaux. Le carbonate de soude est fort usité ainsi pour attaquer les silicates et on constate si les substances analysées sont ou non solubles dans

fondu. C'est encore sur le charbon, ou en opérant de la manière sur une lame de platine, que l'on observe les ions prises par certaines substances, lorsqu'on les calcine les avoir imbibées d'une solution diluée d'azotate de cobalt

1. Coloration de la flamme. — Certains composés volatils uniquent à la flamme des colorations caractéristiques. Si la nce expérimentée est fusible, on imprègne de sa poudre mité d'un fil de platine bien propre et préalablement é d'eau, puis on présente le tout au jet du chalumeau. La e d'oxydation est celle qui donne les colorations les ettes, surtout quand on place l'objet vers son extrémité; on voit alors, à du fil de platine, qui se recouvre de stance fondue, la flamme colorée se pper et s'allonger considérablement. ubstance n'est pas fusible, on peut en r un petit fragment au bout du fil en- ou mieux saisir ce fragment entre les ités d'une petite pince de fer, à bouts tine.

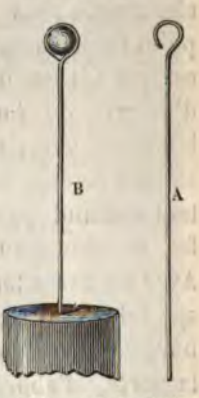


Fig. 327. — Fil de platine pour perles.

2. Perles. — Le *borate de soude* fondu ropriété de s'unir aux oxydes métal- pour former des sous-borates fu- cette réaction s'accomplit en présence d'un grand nombre s, lesquels se trouvent déplacés au rouge par l'acide e. Le borax dissout en outre certains acides. En un mot, onduit comme un fondant, par rapport à la plupart des sés minéraux. Les mélanges fondus forment, en se refroi- t, des verres, tantôt transparents, tantôt opaques, souvent s, présentant fréquemment des caractères susceptibles de reconnaître certains éléments dont ils sont chargés et els sont dues les modifications de leurs propriétés.

r observer ces caractères plus facilement, on donne aux la forme de perles. A cet effet, en appliquant sur une tige rique l'extrémité d'un fil de platine, on recourbe celui-ci ière à le terminer en une sorte de petit anneau (fig. 327, A), a figure représente la grandeur maximum, mais qu'il est

préférable de faire plus petit. Pour plus de commodité, on fixe ce fil dans un petit bouchon, qui lui forme une sorte de manche (fig. 327, B). On fait rougir la boucle métallique et on la plonge rapidement dans du borax en poudre; le sel fond au contact du métal chaud, et reste adhérent. Si l'on transporte alors l'anneau dans la flamme du chalumeau, le borax se dessèche en se boursouflant, puis fond et se transforme en une perle lenticulaire, incolore, qui reste adhérente par ses bords à l'anneau métallique. Si avec la masse saline encore molle, on touche une substance pulvérulente à essayer, quelques parcelles de celle-ci s'attachent à la perle. Il suffit alors de reporter cette dernière dans la flamme du chalumeau pour que la dissolution dans le borax s'effectue. Un point important est de ne pas trop charger la perle de matière à essayer : il est indispensable que celle-ci s'y trouve en présence d'un excès de réactif, et de plus, les colorations cessent d'être facilement reconnaissables quand elles sont trop foncées. Les circonstances de cette fusion, la coloration et la transparence de la perle, tant à chaud qu'après refroidissement, au feu d'oxydation et au feu de réduction, sont celles que l'on s'attache à reconnaître. Avec les bases terreuses, la perle présente de plus un phénomène spécial : exposée, à plusieurs reprises et alternativement, à la haute température du chalumeau et au refroidissement à l'air, la perle, d'abord limpide, se trouble et prend l'apparence de l'émail; elle est dite *opaque au flamber*.

Le phosphate de soude et d'ammoniaque ou *sel de phosphore* (§ 1390), se transforme par la chaleur en métaphosphate de soude. Il peut donner, de la même manière que le borax, des perles caractéristiques. Ces perles reçoivent des oxydes métalliques des colorations analogues à celles du borax, mais généralement plus brillantes; d'autre part, elles fournissent avec les acides des réactions spéciales, et par suite des caractères autres que ceux des perles de borax.

Le carbonate de soude s'emploie également dans l'anneau de fil de platine, mais plus fréquemment pour observer la solubilité des corps que pour former des perles colorées.

B. — Essais à la flamme.

1403. Flamme a employer. — Se fondant sur les analogies qui exi entre la flamme du chalumeau et celle du brûleur à gaz qu'il a imag

a proposé de remplacer le chalumeau par ce brûleur, et a indiqué série de réactions caractéristiques, faciles à réaliser avec ce

ur de Bunsen à virole (§ 85, fig. 39 et 40) permet de produire des compositions très diverses. L'ouverture qui amène l'air au bas nt fermée, le gaz brûle avec une flamme éclairante et molle, dont e est très comparable à celle d'une bougie (§ 1396), et qui dé- ir de fumée sur un tube à essai rempli d'eau froide, ou sur un quelconque, qu'on y introduit. Si l'on tourne lentement la açon à ouvrir progressivement l'orifice inférieur, le gaz brûlé étant plus mélangé d'air, la flamme devient moins éclairante. Il arrive un mo- lle ne présente plus qu'une faible ineuse R (fig. 328), située au sommet ntérieur, dont le pouvoir éclairant a mesure que l'on a augmenté la quan- C'est à ce moment qu'il convient de our avoir, dans la même flamme, oxydante et une partie réductrice séparées. Cette flamme ne donne pas le charbon, mais on doit soigneuse- r d'y introduire un excès d'air. Le st alors un mélange contenant envi- ur 100 d'air atmosphérique. Dans la si obtenue, que l'on rend plus fixe en la partie supérieure du bec par une conique en tôle CCCC, on distingue suivantes :

FIG. 328. — Flamme de gaz réglée pour les essais à la flamme.

ntérieur de la flamme et suivant son rouve une partie conique obscure, née par le mélange gazeux non encore tion.

ase de la flamme, en *s*, est une mince et bleuâtre, dont la combustion ne produit pas une tem- ès élevée, à cause de l'afflux rapide de l'air froid à l'extérieur et id à l'intérieur, lesquels absorbent la chaleur produite dans . Lorsqu'on introduit un essai dans cette partie de la flamme, connaître, par les colorations développées plus haut, certains rès volatils; ceux-ci se trouvent souvent masqués lorsqu'on opère région plus chaude de la flamme, les colorations dues aux noins volatils qui les accompagnent, éteignant en quelque sorte ations propres.

gion de fusion est située en *f*, au-dessus du premier tiers de la ale de la flamme, à égale distance de la partie interne *aaa'a'*, et de xtérieure. C'est la partie la plus chaude. On l'utilise pour fondre er les corps, ainsi que pour observer la lumière qu'ils émettent.

gion inférieure d'oxydation occupe le bord extérieur de la région

de fusion, en *o;* c'est la partie oxydan
l'oxydation des oxydes métalliques en

5° La *région supérieure d'oxydation* neux, qui recouvre la partie supérieure est en *o'*. On accroît encore son act leur pour augmenter autant que possil brûlé. On y oxyde les prises d'essai volu et, en général, toutes les oxydations pc élevée n'est pas indispensable.

6° La *région inférieure de réductio* obscur intérieur, à la limite de la régio qui y parvient étant encore chargé d effectue qu'avec une énergie limitée, nombre limité de composés, parmi ce supérieure de réduction, laquelle est d'action que ne donne pas la flamme du pour les réductions sur le charbon et

7° La *région supérieure de réduct aba*, restée faiblement éclairante, et si intérieur. Sa portion la plus active est libre et est riche en éléments réduct donc beaucoup plus énergiquement ré réduction. Elle sert à ramener les mét

1404. Essais a effectuer. — Toute être réalisées au moyen de la flamme obtenir d'autres.

Les matières à essayer sont placées s grosseur d'un crin, enroulé en spirale Les solutions sont examinées en y trei porant le dissolvant, puis en traitant le fait aussi usage des petits tubes de ve au chalumeau (§ 1398 et § 1399).

Un autre support, recommandé par M est la *baguette de charbon*, qui s'obtie fant doucement un cristal de carbonate fusion aqueuse (§ 836) et une goutte rieure; on recouvre de ce liquide, sur l d'allumette en bois, et on introduit dan le bois se carbonise sans brûler, et le région de fusion, se recouvre d'un ver protège de l'oxydation. L'essai, pulvéri de carbonate de soude en fusion aque baguette, on le fait fondre dans la rég transporte dans la région supérieure d laisse refroidir, on détache l'essai de l d'agate, on isole le globule métallique

On peut avec la flamme provoquer des dépôts d'enduits métalliques sur la ɔrcelaine, en portant un essai dans la zone supérieure de réduction et en ıspendant immédiatement au-dessus de lui une très petite capsule de por-ılaine, vernissée extérieurement et pleine d'eau froide : l'enduit noirâtre se ¡pose au-dessus de l'essai, sur la paroi froide. En opérant de même dans la ımme supérieure d'oxydation, on peut avoir encore un dépôt, non pas de étal, mais d'oxyde métallique. Ce dernier, comme le métal lui-même, peut te soumis à des transformations variées, en iodure, en sulfure, etc.

Enfin, les colorations communiquées à la flamme par divers éléments sont cilement observées à l'aide de cette méthode. Après avoir vérifié que la spirale fil de platine est parfaitement propre, et ne colore pas la flamme dans la gion supérieure d'oxydation, quand on l'introduit dans la région supérieure réduction, on plonge cette spirale dans la solution saline à expérimenter, t'on dessèche ensuite lentement à sa surface, ou bien, après l'avoir mouillée eau, on l'imprègne du sel à essayer, sec et pulvérisé. En la chauffant ensuite, abord à la base de la flamme, puis dans la région supérieure de réduction, voit la flamme se colorer nettement. Les colorations, plus facilement aper-es dans un endroit obscur, prennent des caractères particuliers quand on les ıserve avec certains verres colorés.

3.

ANALYSES PAR VOIE HUMIDE

1405. Examen préliminaire. — Étant donnée une matière dont on doit terminer les éléments constituants, le premier soin à prendre est d'exa-ıner et de noter ses propriétés extérieures, son état physique, sa couleur, dureté, son odeur, sa densité, etc. Ces propriétés sont autant de caractères i fournissent bien souvent des indications importantes sur le résultat erché. Dans tous les cas, elles doivent toujours servir à contrôler l'exacti-e des données fournies par l'analyse; il sera indispensable, en effet, les rations étant terminées, qu'il y ait identité de propriétés entre une sub-ce ayant la composition trouvée et la substance primitive. D'ailleurs cet nen préalable est indispensable pour déterminer la nature des opé-ns par lesquelles on doit commencer l'analyse; si le corps à analyser est métal ou un alliage métallique, un sel solide ou une dissolution, l'ana-ar voie humide exigeant qu'il soit préalablement amené à l'état de solu-aqueuse, il est évident que le traitement à lui faire subir ne sera pas me dans tous les cas.

essais par voie sèche conviennent aussi pour l'examen préalable des à analyser par la voie humide. Comme ils servent plus souvent encore trôler les résultats de la voie humide, nous reviendrons plus loin sur les tions qu'ils fournissent.

06. Dissolution. — Dans les analyses par voie humide, on e, avons-nous dit, sur les corps en dissolution dans l'eau

de fusion, en *o*; c'est la partie oxydante la plus chaude. Elle convient pour l'oxydation des oxydes métalliques en dissolution dans les fondants.

5° La *région supérieure d'oxydation* est constituée par le cône non lumineux, qui recouvre la partie supérieure de la flamme. Sa partie la plus active est en *o'*. On accroît encore son activité en tournant la virole du brûleur pour augmenter autant que possible la quantité d'air mélangée au gaz brûlé. On y oxyde les prises d'essai volumineuses; on y effectue les grillages, et, en général, toutes les oxydations pour lesquelles la température la plus élevée n'est pas indispensable.

6° La *région inférieure de réduction* est située en *r*, à la surface du cône obscur intérieur, à la limite de la région de fusion; le mélange de gaz et d'air qui y parvient étant encore chargé d'oxygène libre, la réduction ne s'y effectue qu'avec une énergie limitée, et ne peut atteindre, par suite, qu'un nombre limité de composés, parmi ceux qui seraient réduits dans la région supérieure de réduction, laquelle est plus active. Elle fournit un moins d'action que ne donne pas la flamme du chalumeau. Elle est surtout employée pour les réductions sur le charbon et dans les fondants.

7° La *région supérieure de réduction* constitue la petite partie conique *aba*, restée faiblement éclairante, et située vers le sommet du cône obscur intérieur. Sa portion la plus active est en R. Elle ne contient pas d'oxygène libre et est riche en éléments réducteurs, carbone et hydrogène; elle est donc beaucoup plus énergiquement réductrice que la région inférieure de réduction. Elle sert à ramener les métaux à l'état métallique.

1404. Essais a effectuer. — Toutes les réactions du chalumeau peuvent être réalisées au moyen de la flamme précédente, qui de plus permet d'en obtenir d'autres.

Les matières à essayer sont placées sur l'extrémité d'un fil de platine de la grosseur d'un crin, enroulé en spirale conique, ou sur un pinceau d'amiante. Les solutions sont examinées en y trempant les supports précédents, en évaporant le dissolvant, puis en traitant le résidu comme une matière solide. On fait aussi usage des petits tubes de verre dont il a été parlé pour les essais au chalumeau (§ 1398 et § 1399).

Un autre support, recommandé par M. Bunsen pour les essais de réduction, est la *baguette de charbon*, qui s'obtient de la manière suivante : en chauffant doucement un cristal de carbonate de soude, on soumet sa surface à la fusion aqueuse (§ 836) et une goutte de liquide se réunit à sa partie inférieure; on recouvre de ce liquide, sur les deux tiers de sa longueur, une tige d'allumette en bois, et on introduit dans la flamme la partie ainsi imprégnée : le bois se carbonise sans brûler, et le charbon qu'il fournit, porté dans la région de fusion, se recouvre d'un vernis de carbonate alcalin fondu, qui le protège de l'oxydation. L'essai, pulvérisé et mis en pâte avec une gouttelette de carbonate de soude en fusion aqueuse, étant déposé à l'extrémité de la baguette, on le fait fondre dans la région inférieure d'oxydation, puis on le transporte dans la région supérieure de réduction. La réaction terminée, on laisse refroidir, on détache l'essai de la baguette et, en l'écrasant au mortier d'agate, on isole le globule métallique réduit.

peut avec la flamme provoquer des dépôts d'enduits métalliques sur la laine, en portant un essai dans la zone supérieure de réduction et en ndant immédiatement au-dessus de lui une très petite capsule de por- e, vernissée extérieurement et pleine d'eau froide : l'enduit noirâtre se e au-dessus de l'essai, sur la paroi froide. En opérant de même dans la e supérieure d'oxydation, on peut avoir encore un dépôt, non pas de , mais d'oxyde métallique. Ce dernier, comme le métal lui-même, peut oumis à des transformations variées, en iodure, en sulfure, etc.

n, les colorations communiquées à la flamme par divers éléments sont ent observées à l'aide de cette méthode. Après avoir vérifié que la spirale e platine est parfaitement propre, et ne colore pas la flamme dans la supérieure d'oxydation, quand on l'introduit dans la région supérieure uction, on plonge cette spirale dans la solution saline à expérimenter, dessèche ensuite lentement à sa surface, ou bien, après l'avoir mouillée on l'imprègne du sel à essayer, sec et pulvérisé. En la chauffant ensuite, d à la base de la flamme, puis dans la région supérieure de réduction, t la flamme se colorer nettement. Les colorations, plus facilement aper- ans un endroit obscur, prennent des caractères particuliers quand on les e avec certains verres colorés.

3.

ANALYSES PAR VOIE HUMIDE

5. Examen préliminaire. — Étant donnée une matière dont on doit miner les éléments constituants, le premier soin à prendre est d'exa- et de noter ses propriétés extérieures, son état physique, sa couleur, eté, son odeur, sa densité, etc. Ces propriétés sont autant de caractères urnissent bien souvent des indications importantes sur le résultat hé. Dans tous les cas, elles doivent toujours servir à contrôler l'exacti- des données fournies par l'analyse; il sera indispensable, en effet, les tions étant terminées, qu'il y ait identité de propriétés entre une sub- ayant la composition trouvée et la substance primitive. D'ailleurs cet en préalable est indispensable pour déterminer la nature des opé- s par lesquelles on doit commencer l'analyse; si le corps à analyser est étal ou un alliage métallique, un sel solide ou une dissolution, l'ana- r voie humide exigeant qu'il soit préalablement amené à l'état de solu- aqueuse, il est évident que le traitement à lui faire subir ne sera pas me dans tous les cas.

essais par voie sèche conviennent aussi pour l'examen préalable des à analyser par la voie humide. Comme ils servent plus souvent encore trôler les résultats de la voie humide, nous reviendrons plus loin sur les tions qu'ils fournissent.

6. Dissolution. — Dans les analyses par voie humide, on e, avons-nous dit, sur les corps en dissolution dans l'eau

pure ou dans l'eau additionnée de divers réactifs. Il est donc nécessaire, en premier lieu, de mettre en dissolution la substance à analyser, si elle ne s'y trouve déjà.

Au point de vue des opérations à faire dans ce but, la substance en question se range dans les catégories suivantes :

1° Corps solubles dans l'eau ;

2° Corps insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique ou dans l'eau régale ;

3° Corps insolubles ou peu solubles dans les dissolvants précités.

Il arrive d'ailleurs qu'un mélange se scinde en plusieurs parties, rangées par leurs solubilités dans des catégories diverses. De pareilles séparations ne peuvent qu'être favorables, puisqu'elles changent un mélange complexe en plusieurs mélanges plus simples.

On commence par pulvériser la substance avant de faire agir sur elle les dissolvants.

1407. Dissolution dans l'eau. — L'action de l'eau pure doit être essayée en premier lieu. On introduit une petite quantité de matière, quelques décigrammes au plus, avec une dizaine de grammes d'eau dans un tube à essais ou dans un très petit ballon, et on agite ; si la dissolution ne paraît pas s'effectuer, on porte le liquide à l'ébullition. Soit à froid, soit à chaud, la substance se dissout entièrement, ou elle laisse un résidu.

Si *la substance se dissout entièrement*, on procède directement à l'analyse, ainsi qu'il sera indiqué plus loin (§ 1410 et suivants).

Si *la substance laisse un résidu* après une ébullition prolongée avec l'eau, cela peut tenir à ce qu'elle ne se dissout que partiellement, ou à ce qu'elle ne se dissout pas. On filtre une petite quantité de la liqueur et on en évapore quelques gouttes sur une lame de platine brillante.

Quand la *substance est insoluble* dans l'eau, le liquide évaporé ne laisse pas de résidu sensible ; on essaye alors sur elle l'action de l'acide chlorhydrique (§ 1408).

Quand, au contraire, la *substance est partiellement soluble*, l'évaporation laisse un résidu sur la lame de platine. Les dissolutions partielles peuvent résulter de deux causes : 1° la faiblesse de

lubilité d'une ou plusieurs substances solubles; 2° la présence
rps insolubles dans la matière analysée. Pour distinguer entre
lternatives, on décante la liqueur chaude, on la remplace par
nouvelle quantité d'eau, que l'on maintient, comme la pre-
e, en ébullition prolongée, et si le résidu ne disparaît pas,
épète une troisième fois le traitement à l'eau bouillante, puis
quatrième fois, etc. Lorsqu'il s'agit de substances faiblement
bles, on constate qu'en évaporant sur la lame de platine un
e nombre de gouttes des liqueurs filtrées provenant des trai-
nts successifs, on obtient une quantité constante de résidu;
une des solutions aqueuses se trouve, en effet, saturée. Dans
s, en répétant les traitements et surtout en augmentant la
ntité d'eau avec laquelle on les fait, on arriverait à la disso-
n complète de la matière.

orsqu'il s'agit, au contraire, d'un mélange de corps solubles
des corps insolubles, on observe que la quantité de résidu
n diminuant, les matières les plus solubles passant en abon-
ce dans les premières liqueurs et ne subsistant plus, dans le
du, en poids suffisant pour saturer les dernières. On épuise
s sur le mélange l'action de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'une
nière liqueur soit volatile sans résidu, on filtre, on réunit les
olutions, et on les analyse comme il sera dit plus loin
410), tandis qu'on traite par l'acide chlorhydrique le résidu
luble (§ 1408).

ur certains sels, l'eau n'agit pas seulement comme dissolvant;
exerce de plus une action chimique. C'est ce qui arrive, par
mple, avec les chlorures d'antimoine, l'azotate de bismuth, etc.
n'a pas d'inconvénient sérieux au point de vue de l'analyse,
que les produits de la réaction de l'eau se retrouveront, soit
la dissolution, soit dans le résidu insoluble dans l'eau, soit
tous les deux.

408. Dissolution dans les acides. — Les corps insolubles
l'eau (§ 1407) sont traités par l'*acide chlorhydrique*. On
loie d'abord l'acide chlorhydrique dilué et froid, puis le même
e chaud, et si la dissolution n'est pas effectuée, on fait intervenir
de concentré, soit à froid, soit à chaud. De même qu'avec
u, la dissolution peut être complète ou partielle, ou même
le, ce dont on s'assure par les mêmes essais que ceux indiqués

pour la dissolution dans l'eau (§ 1407). Les dissolutions filtrées sont soumises directement à l'analyse, comme il sera dit plus loin (§ 1410). Les parties insolubles, lavées à l'eau, sont ensuite traitées par l'acide azotique, ainsi qu'il va être indiqué.

Il est indispensable, lors du traitement par l'acide chlorhydrique, de tenir compte des phénomènes qui accompagnent la dissolution. L'acide chlorhydrique est, en effet, un réactif énergique qui ne dissout un grand nombre de substances qu'en les transformant. Il faut noter particulièrement s'il y a un dégagement gazeux; cela arrive avec les carbonates, les sulfures, les sulfites, les hyposulfites, etc., lesquels dégagent du gaz carbonique, du gaz sulfhydrique, du gaz sulfureux, etc.; ou encore avec certains corps oxydants qui donnent du chlore; ou même avec les cyanures qui fournissent de l'acide cyanhydrique. Parfois, il y a dépôt de soufre, comme avec les hyposulfites, ou de silice gélatineuse, comme avec certains silicates. Les faits ainsi observés, serviront dans l'interprétation des résultats de l'analyse.

Le résidu insoluble, lavé à l'eau, est traité ensuite par l'*acide azotique*, de la même manière qu'il l'a été par l'acide chlorhydrique. Peu de métaux ou d'alliages résistent au nouveau réactif, qui est leur véritable dissolvant. Toutefois ce dernier, comme l'acide chlorhydrique, donne lieu à de nombreuses transformations, presque toujours par oxydation. Il change certains métaux en oxydes insolubles, l'étain et l'antimoine, par exemple. Il attaque les sulfures en donnant un dépôt de soufre. Quand on l'a fait agir concentré, il est ensuite nécessaire de le diluer avant de conclure que la matière qu'il tient en suspension est insoluble, un assez grand nombre de sels solubles dans l'eau ne se dissolvant pas dans l'acide concentré.

Les corps qui ont résisté à l'acide azotique concentré et chaud sont traités de même par l'*eau régale*.

1409. Désagrégation. — Les composés que les agents précédents n'ont pu dissoudre, appartiennent à un petit nombre de groupes, mais le traitement à leur faire subir pour les rendre solubles, pour les *désagréger*, étant variable avec leur nature, il est nécessaire de déterminer celle-ci approximativement, afin d'être fixé sur la marche à suivre.

A ce point de vue, les essais par voie sèche sont très utiles; ils sont d'ailleurs faciles, le problème se trouvant ici fort simplifié.

Nous allons énumérer les substances communes qui rentrent dans cette catégorie, et indiquer, d'une part, le moyen de les reconnaître, d'autre part, le traitement à leur faire subir pour les dissoudre.

Mettons d'abord à part deux métalloïdes qu'on rencontre fréquemment, le *soufre* et le *charbon :* ils sont combustibles lorsqu'on les chauffe sur la lame de platine, soit dans la flamme d'un brûleur Bunsen, soit dans celle du chalumeau (*graphite*), et donnent du gaz sulfureux ou du gaz carbonique.

La *silice* ou les *silicates* ne se colorent pas quand on les imbibe de sulfhydrate d'ammoniaque; chauffés au chalumeau dans une perle de sel de phosphore, ils donnent une masse de silice opaque, qui nage dans la perle transparente. On les désagrège en les fondant à la température rouge, dans un creuset de platine, avec 4 fois leur poids de flux blanc (§ 811); le produit de la fusion est soluble dans l'eau, au moins partiellement, le résidu, s'il y en a un, étant soluble dans les acides. Quand on veut y rechercher les alcalis, on opère de même en prenant pour fondant l'hydrate de baryte, ou encore on chauffe la substance avec de l'acide fluorhydrique, dans un creuset de platine.

Les *sulfates terreux* ne se colorent pas par le sulfhydrate d'ammoniaque; chauffés sur le charbon, dans la flamme de réduction, avec du carbonate de soude, ils donnent des sulfures, dégageant de l'hydrogène sulfuré quand on traite l'essai par une goutte d'acide chlorhydrique. On les désagrège comme les silicates, par fusion avec le flux blanc; le produit, repris par l'eau, cède à celle-ci l'acide sulfurique, et laisse un résidu de carbonates que l'acide chlorhydrique dissout.

Le *sulfate de plomb* noircit par le sulfhydrate d'ammoniaque; il donne au chalumeau, sur le charbon, en présence du carbonate de soude et au feu de réduction, un globule de plomb métallique; de plus, l'essai est entouré d'un enduit jaune. Il se désagrège comme les sulfates terreux.

Le *fluorure de calcium* ne noircit pas par le sulfhydrate d'ammoniaque; chauffé avec du sel de phosphore préalablement fondu, dans un tube ouvert par les deux bouts (§ 1399), il donne des vapeurs d'acide fluorhydrique, qui rougissent le tournesol et

se condensent sur le verre, à l'intérieur du tube, en le dépolissant. On le désagrège par fusion avec le flux blanc ou avec le carbonate de soude, dans un creuset de platine, et on dissout le produit dans l'eau bouillante.

Le *chlorure*, le *bromure* et l'*iodure d'argent* noircissent par le sulfhydrate d'ammoniaque; chauffés au chalumeau sur le charbon, avec du carbonate de soude, dans la flamme de réduction, ils donnent un globule d'argent métallique. On les désagrège en les mettant en contact avec du zinc, dans une liqueur chargée d'acide sulfurique (§ 1146); l'élément halogène passe dans la liqueur, et le métal est réduit; on dissout ce dernier en le traitant par l'acide azotique, après l'avoir isolé et lavé.

L'*oxyde de chrome*, devenu insoluble par calcination, donne au chalumeau des perles vertes avec le sel de phosphore et avec le borax, au feu d'oxydation aussi bien qu'au feu de réduction. On le désagrège en le pulvérisant, en le mélangeant avec du flux blanc et de l'azotate de potasse, et en projetant peu à peu le tout dans un creuset de platine chauffé au rouge. La masse obtenue se dissout dans l'eau acidulée.

L'*alumine* insoluble ne noircit pas par le sulfhydrate d'ammoniaque; fondue avec du flux blanc, au creuset de platine, elle devient soluble dans les acides, et l'ammoniaque donne, dans la dissolution, un précipité blanc, gélatineux. Les oxydes *d'étain* et *d'antimoine*, chauffés sur le charbon avec du cyanure de potassium, à la flamme de réduction, donnent un globule métallique blanc, malléable pour le premier oxyde, cassant pour le second; la dissolution de ces globules dans l'eau régale précipite en jaune par l'hydrogène sulfuré. Tous les oxydes insolubles deviennent solubles dans les acides, après traitement au rouge par 4 fois leur poids de flux blanc.

1410. Méthodes diverses d'analyse. — Soit par des traitements à l'eau et aux acides, soit par désagrégation, tous les corps peuvent être mis en dissolution; la totalité des problèmes de l'analyse qualitative se ramène ainsi à l'analyse des corps dissous; la liqueur ou les liqueurs obtenues, devant être examinées dans le but de rechercher les bases et les acides qu'elles renferment.

La marche à suivre, dans cette analyse, mérite de nous arrêter ici à un point de vue général, afin de signaler les avant[illegible]
méthodiquement et à adopter une manière de p[illegible]
Il est nécessaire, en effet, si l'on veut évite[illegible]

abord qu'un compte limité des renseignements que l'on peut avoir nature et l'origine des substances analysées, et même des propriétés examen préliminaire a montrées. Ces diverses circonstances portent airement l'esprit à faire, sur le résultat à atteindre, des hypothèses s. On a dès lors tendance à vérifier ces hypothèses d'une manière e, et, par suite, à procéder au hasard : on essaye successivement les ns qui caractérisent les éléments dont on soupçonne la présence, t que ces réactions ne sont que bien rarement caractéristiques, si elles t pas accompagnées de quelques autres; on commet ainsi des erreurs, souvent encore on laisse méconnus, dans un mélange, des éléments trouvent cependant en abondance. Ce sont là des inconvénients que ite en opérant avec méthode. Une marche générale, qui peut paraître à première vue, est en réalité plus courte; elle est, dans tous les cas, re.

ut donc adopter une méthode. Or, on en a indiqué un très grand nombre, es grandes lignes sont, il est vrai, communes à toutes, mais qui se uent par les détails. Aucune n'est parfaite et ne répond à l'universalité s. Cette insuffisance résulte surtout de ce que les caractères des compot d'ordinaire modifiés, parfois très profondément et très diversement, nature des substances auxquelles ils se trouvent mélangés. En outre, e jour apporte des observations nouvelles, dont les méthodes adoptées u tenir compte. D'ailleurs, le désir de rendre un procédé d'analyse absot général, entraînerait des complications telles que l'on préfère une de moins parfaite, mais plus simple. Le choix à faire entre les méthodes es n'est certainement pas indifférent; il n'a cependant qu'un intérêt sere, et on peut s'y laisser guider par des convenances particulières, ou encore, par l'étendue des moyens dont on dispose.

qui importe surtout, c'est de suivre régulièrement la marche que l'on a ée; après une pratique prolongée, on en connaît les faiblesses, on est par les réactions qu'elle ne comporte pas d'ordinaire, et on peut dès éviter aisément les erreurs auxquelles elle conduirait quelqu'un de habitué à son usage.

méthodes dichotomiques que nous indiquerons plus loin ne comportent détermination des substances quelque peu rares; on a pris soin, au aire, de les approprier exclusivement à l'analyse des corps les plus dus. Elles s'adressent donc uniquement aux commençants. Néanmoins, n'échappent pas plus que les autres aux inconvénients signalés plus mais, si l'on apporte quelque attention au choix des exemples d'analyse s comme exercices aux débutants qui les appliquent, elles conduisent ment à un usage facile des méthodes plus générales, mais d'ordinaire compliquées, que l'on trouve dans les traités d'analyse.

est quelques remarques, communes à toutes les méthodes dichotos, qu'il nous paraît indispensable d'ajouter :

Ces méthodes sont nécessairement en défaut toutes les fois qu'on les que à des corps qui ne figurent pas dans la liste de ceux pour lesquels ont été instituées.

L'ordre des réactions qu'elles prescrivent d'exécuter doit être rigou-

négative, qui est fondée la désignation d'un élément
fait indispensable de contrôler ensuite l'exactitude d
dans la matière analysée les caractères spécifique
caractères ne peuvent être retrouvés, c'est qu'une f
lyse doit être recommencée.

1411. Quantité de matière a employer. — Il est
à opérer sur peu de substance. Tout d'abord, cela
la pratique par le poids de matière à analyser don
avec ce poids limité, faire toutes les réactions dont
les composants à déterminer, et de plus contrôler l
outre, il y a grand avantage, au point de vue du t
lyse, à limiter autant que possible les quantités
Avec peu de matière, les réactions sont plus rapidem
les opérations se trouvent considérablement abrég
quide à filtrer sont plus faibles, les précipités sont p
en un temps plus court, les liqueurs sont plus prompt
tion, etc. Enfin, il est nécessaire de ménager la mati
de recommencer lorsque, par suite d'un accident qu
portions traitées se trouvent perdues.

1412. Matières organiques. — L'analyse qualita
niques présente des difficultés spéciales, qui doiven
par les commençants, du moins en tant qu'il s'agit de
des cas. Quelques acides organiques très répandus,
ment en combinaison avec les bases minérales, sont
en même temps que les acides minéraux qui salifient
sera parlé plus loin. La question étant ainsi simplifi
matières organiques en général, il n'est pas moins n
préalablement si la substance à analyser renferme
niques, ces derniers ayant la propriété de masquer,

: de l'eau sur les parois du tube. Si la substance organique est azotée, il dégage en outre des vapeurs alcalines, bleuissant le papier de tournesol aillé.

la vérité, il est quelques rares acides organiques des plus simples, dont sels ne laissent pas de résidu charbonneux; mais il n'y a pas lieu de se ccuper de ce fait; il porte uniquement sur ces acides très répandus, qui, venons de le dire, seront caractérisés directement avec les acides mi-ux, et qui d'ailleurs ne masquent pas les réactions des métaux.

and dans un mélange chargé de matières organiques laissant un résidu onneux, on veut caractériser les éléments minéraux, le mieux est de ire préalablement les composés organiques. On supprime ainsi les rs que pourrait causer la modification des réactions. Le moyen le simple d'opérer cette destruction est le grillage. On opère celui-ci e il a été dit antérieurement (§ 201 et suivants). On peut encore le er très simplement, quand il s'agit des petites quantités de matière ntes pour une analyse qualitative, en chauffant la substance sur une de platine, les pertes que peut occasionner le mouvement des gaz chauds ici sans intérêt. (Voy. aussi *Recherches toxicologiques, destruction atières organiques.*)

A. — Détermination des bases.

I. — DÉTERMINATION DE LA BASE D'UN SEL.

13. Pratique de l'analyse. — Ce qui a été dit plus haut (1406 au § 1409), nous permet de supposer que le sel analysé uve en dissolution dans l'eau, puisque, s'il ne s'y trouve l peut toujours y être mis par l'un des procédés indiqués.

ur simplifier l'exposé, nous désignerons par le signe [LP] *eur primitive*) la solution saline à analyser.

rsque les réactions ne comportent pas l'intervention de la ur, on opère dans un verre à expérience (fig. 99, § 154). On se successivement la liqueur à essayer et le réactif, en pro-onnant les quantités. La forme conique du verre permet rer sur peu de matière, en observant cependant avec netteté rmation des précipités, la coloration du mélange, etc. La ré-ace du vase est en outre suffisante pour qu'on puisse y remuer ent le liquide avec un agitateur de verre (§ 157), ce qui active rmation de certains précipités cristallins. Dans ce dernier il est indispensable que l'agitateur soit bordé à la lampe 5); sans cette précaution, l'arête qui entoure sa base se pul-e par le choc, et la poussière de verre, en suspension dans uide, peut donner l'apparence d'un précipité.

Lorsque la réaction nécessite l'intervention de la chaleur, on mélange la solution avec le réactif dans un tube à essais (§ 171, fig. 116). Ces tubes ne résistent au feu que s'ils sont minces et réguliers d'épaisseur ; ils ne peuvent donc présenter aucune résistance au choc et ne permettent pas l'emploi des agitateurs.

Enfin, des verres de montre dans lesquels on mélange les corps qui doivent réagir, sont en usage dans quelques laboratoires pour remplacer à la fois les verres à expérience et les tubes à essais. Assez épais pour permettre l'agitation avec une baguette, ils peuvent cependant supporter l'action du feu lorsqu'on les abaisse lentement au-dessus d'une flamme, sans qu'ils touchent celle-ci. Leur principal avantage est d'obliger à opérer sur fort peu de substance.

La liqueur à analyser doit être convenablement diluée, non seulement parce que les solubilités qui règlent les réactions à observer se rapportent à l'eau et non à des solutions salines concentrées, mais encore afin qu'on puisse prendre plus facilement une quantité limitée de substance, tout en observant avec netteté les réactions.

1414. Marche a suivre. — A. On verse dans [LP] de l'acide *chlorhydrique* en léger excès, c'est-à-dire de manière à assurer la présence dans le mélange d'une petite quantité de cet acide à l'état de liberté. Il faut éviter d'ajouter un grand excès d'acide, qui précipiterait certains sels solubles dans l'eau ; or les solubilités qu'il s'agit ici de constater sont, on vient de le dire, rapportées à l'eau et non à l'eau chargée en grande abondance de certains réactifs.

Si l'acide chlorhydrique, ajouté en léger excès, donne un précipité blanc, ou passe à l'essai B. S'il ne donne pas de précipité, on pratique l'essai C.

a. Si [LP] était *alcaline* à l'origine, l'alcali a été d'abord neutralisé par le réactif acide. Il arrive, pendant cette opération, que l'on observe la formation de divers précipités auxquels ne s'applique pas l'essai B. Ces précipités sont dus à l'acide silicique, l'acide borique, l'acide antimonique, aussi qu'à certains oxydes, sulfures ou cyanures, insolubles dans l'eau, mais solubles dans les alcalis. Pour distinguer ces corps de ceux auxquels s'applique valablement l'essai B, on verse de la *potasse* dans le mélange : ce réactif redissout, tandis qu'il laisse insolubles les chlorures d'argent, de plomb ou de mercure, visés par l'essai B. Pour caractériser complètement

ndues insolubles par l'addition de l'acide, on les traite pour les omme il a été dit plus haut (§ 1406 et suivants).

B. SELS QUI SONT PRÉCIPITÉS PAR L'ACIDE CHLORHY- ans l'essai A). — On verse de l'*ammoniaque en grand* s le mélange tenant en suspension le précipité formé par ılorhydrique. Si ce précipité se dissout, on a affaire à ARGENT. S'il ne se dissout pas, ou bien il reste blanc it d'un sel de PLOMB, ou bien il devient noir et il s'agit le MERCURE *au minimum*.

lorure de plomb étant légèrement soluble dans l'eau, il n'apparaît chlorhydrique que dans les liqueurs suffisamment concentrées; ueurs très étendues, le plomb n'est décelé que par la suite des (voy. Essai J, § 1417).

C. SELS QUI NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PAR L'ACIDE CHLOR- (dans l'essai A). — On place [LP], acidulée par l'acide ique, dans un tube à essai, on la chauffe, et au moyen e en verre coudé, bien propre et plongeant jusqu'au iquide, on fait passer dans celui-ci, lentement et bulle n courant de gaz sulfhydrique (§ 1382), que l'on prondant quelques minutes. Dans ces conditions, les sultalliques insolubles dans la liqueur acide se séparent. fait un précipité, on passe à l'essai D; s'il ne s'en fait ratique l'essai K.

le cas où il se forme un précipité, il est indispensable de rechergit bien d'un sulfure métallique insoluble et non de soufre. Cerı maximum d'oxydation, dont les sulfures solubles dans les acides as précipitables, se réduisent sous l'influence de l'hydrogène donnent ainsi un dépôt de soufre:

$$Fe^2Cl^3 + HS = 2FeCl + HCl + S.$$

hromique donne une réaction analogue. De même les éléments ibres décomposent l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre :

$$HS + Cl = HCl + S.$$

encore ainsi avec certains oxacides tels que les acides sulfureux, lorique, hypochloreux, bromique, etc., en un mot avec la plupart oxydants (§ 639).

ainsi précipité est reconnaissable à différents caractères. A l'oriıeur dans laquelle il se forme prend une apparence spéciale et des

reflets azurés assez caractéristiques. Le précipité ne tarde pas à devenir blanc et à rendre la liqueur laiteuse, puis il s'agglomère et prend une teinte jaune. L'agglomération est surtout marquée à chaud. Enfin le soufre aggloméré, étant lavé à l'eau distillée, puis chauffé sur une lame de platine, disparaît sans résidu, et brûle en donnant l'odeur franche du gaz sulfureux. Le précipité de soufre étant reconnu, il sera considéré ici comme non avenu, le précipité dont la formation est visée dans l'essai C étant exclusivement un sulfure métallique. On supposera donc que la liqueur, si elle n'a donné qu'un dépôt de soufre, n'a pas fourni de précipité et on passera à l'essai K.

b. L'action de l'hydrogène sulfuré ne peut être considérée comme absolument négative que si l'essai a été fait sur le liquide chaud ; l'arsenic notamment peut échapper, dans certains cas, si l'on néglige cette précaution.

c. Un grand excès d'acide chlorhydrique libre (voy. A, § 1414) retarde la précipitation de certains sulfures et doit être évité.

1417. D. SELS QUI SONT PRÉCIPITÉS PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ (dans l'essai C). — Le sulfure précipité est soluble ou insoluble dans le *sulfhydrate d'ammoniaque*. Pour constater cette propriété, on laisse déposer le précipité, on décante autant que possible la liqueur surnageante, et même on la sépare à l'aide du filtre, puis on verse sur le précipité, placé dans un tube à essais, un excès de sulfhydrate. On chauffe doucement le mélange sans dépasser 50° ou 60°, pour éviter l'altération du réactif. Si le mélange devient limpide, le sulfure est soluble et on passe à l'essai E ; si le précipité reste insoluble, on pratique l'essai J.

Le sulfhydrate d'ammoniaque chargé de soufre (§ 1386) est celui qui convient le mieux pour cet essai de dissolution.

E. *Métaux dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque* (dans l'essai D). — Si la couleur du sulfure soluble était foncée, c'est-à-dire noire ou brune, on fait l'essai F. Si, au contraire, cette couleur était claire, c'est-à-dire jaune plus ou moins orangé, on passe à l'essai G.

F. Lorsque le *sulfure est de couleur foncée*, on fait bouillir [LP] avec de l'*acide oxalique* : tandis que la solution reste limpide quand on a affaire à un sel d'ÉTAIN *au minimum*, elle se trouble par un dépôt d'or réduit quand il s'agit d'un sel d'or.

G. Lorsque le *sulfure est de couleur claire*, on en précipite une nouvelle quantité dans [LP] acidulée, on laisse déposer, on décante la liqueur aussi complètement que possible, et même on l'élimine par filtration, puis on introduit le précipité dans un

à essais, on verse sur lui un excès de *carbonate d'am-iaque*, et on chauffe. Si le précipité se dissout dans le réac-'est du sulfure d'ARSENIC, ce métalloïde se trouvant ici classé les métaux. Si le précipité ne se dissout pas, on passe à ıi H.

L'arsenic existant d'ordinaire dans la liqueur à l'état de sel, où il joue e d'acide, il est nécessaire de pousser plus loin l'analyse pour recon- la base à laquelle cet acide est combiné. Dans ce but, [LP] doit être e comme pour reconnaître un mélange de sels contenant deux bases ntes (§ 1421).

Quand le sulfure est de couleur claire et insoluble à chaud le carbonate d'ammoniaque, il est formé par l'étain au mum ou par l'antimoine. On ajoute à [LP], placée dans un à pied, quelques lamelles de *zinc* métallique et on laisse en ıct. Le zinc décompose le sel et se dissout, tandis qu'une se métallique d'étain ou d'antimoine se dépose à sa sur- Quand le dépôt n'augmente plus, on décante le liquide, on le lace par de l'eau distillée, et on agite à plusieurs reprises, le détacher du zinc non dissous le métal spongieux préci- on enlève le zinc, on laisse déposer, on décante le liquide le remplace par de l'eau pure dans laquelle on agite de eau le précipité. Après une dernière décantation, on chauffe pôt métallique dans un tube à essais avec de l'*acide chlorhy-te concentré*. L'étain se dissout rapidement, tandis que l'an- ne ne le fait qu'avec une grande lenteur. On traite la dis- on étendue d'eau par l'*hydrogène sulfuré :* s'il y a formation précipité brun chocolat, le sel analysé est un sel d'ÉTAIN *au mum ;* si le précipité formé est rouge orangé, c'est un sel IMOINE. Dans ce dernier cas, le précipité de sulfure est peu lant, la plus grande partie du métal précipité ayant, dans nditions ordinaires, échappé à l'action du dissolvant.

Le précipité brun formé par l'étain dans la dernière réaction est du ulfure, l'étain se dissolvant dans l'acide chlorhydrique en donnant un re au minimum de chloruration. On a bien affaire cependant à un sel ximum, puisque [LP] a donné directement un précipité jaune de bisul- 'étain, lorsqu'on l'a traitée par l'hydrogène sulfuré (G).

Métaux dont les sulfures sont insolubles dans le sulfhy- d'ammoniaque (dans l'essai D). — Lorsque le sulfure inso- est de couleur jaune, il est dû à du CADMIUM. Lorsqu'il

est noir, il est formé par du plomb, du cuivre, du bismuth, du platine, ou du mercure au maximum. Pour distinguer quel est celui de ces métaux qui constitue le sel, on ajoute à [LP] une ou deux gouttes d'*acide sulfurique*, on agite et on abandonne pendant quelques minutes; s'il se produit un trouble, on a affaire à un sel de PLOMB, [LP] étant assez diluée pour n'avoir pas été précipitée par l'acide chlorhydrique lors de l'essai A, et le chlorure de plomb étant un peu soluble dans l'eau (voy. B, *a*). Si, au contraire, la liqueur reste limpide, on ajoute à [LP] du *chlorhydrate d'ammoniaque* et on agite : il se forme un précipité de chloroplatinate d'ammoniaque jaune et cristallin, dans le cas d'un sel de PLATINE. La réaction du chlorhydrate d'ammoniaque ayant été négative, on verse dans [LP] de l'*ammoniaque en excès*. Le précipité formé d'abord est-il soluble dans l'ammoniaque en excès, en produisant une liqueur colorée en bleu céleste? on a affaire à un sel de CUIVRE. Au contraire, le précipité reste-il insoluble dans l'excès de réactif? on ajoute à [LP] de la *potasse* : si le précipité d'oxyde qui prend naissance est blanc, il est dû à du BISMUTH; s'il est jaune, il est formé par du MERCURE *au maximum*.

1418. K. SELS QUI NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ (dans l'essai C). — On ajoute à [LP], acidulée par l'acide chlorhydrique, quelques gouttes d'*acide azotique*, et on porte à l'ébullition. L'acide azotique agit comme oxydant, et tend à peroxyder les sels de protoxyde qui existent dans la liqueur. On ajoute au liquide, d'abord un volume égal au sien de solution de *chlorhydrate d'ammoniaque*, puis de l'*ammoniaque* en excès, et on chauffe de nouveau. S'il se forme un précipité, on passe à l'essai L; si la liqueur reste limpide, on procède à l'essai M.

a. Cette réaction ne doit pas être faite sur la solution avec laquelle on a constaté l'absence de réaction de l'hydrogène sulfuré sur [LP], lors de l'essai C. L'hydrogène sulfuré réduit, en effet, certains acides métalliques, l'acide chromique notamment, dont le métal pourrait ensuite être pris par erreur comme constituant la base du sel analysé.

L. *Sels qui sont précipités par l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque* (dans l'essai K). — On observe d'abord la couleur du précipité.

Si celui-ci est *rouge ocreux*, il s'agit d'un sel de FER : on ajoute à [LP] du *ferricyanure de potassium*, qui donne un précipité

quand le sel de fer est *au minimum*, et qui ne donne pas récipité quand le sel est *au maximum*.

le précipité formé par l'ammoniaque, en présence du chlorate d'ammoniaque, est blanc, translucide et gélatineux, le nalysé est un sel d'ALUMINIUM.

nfin, si le même précipité est gris verdâtre ou gris violacé, il û au CHROME.

Sels qui ne sont pas précipités par l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque (dans l'essai K). — On ralise [LP], si elle n'est pas neutre, par de l'*ammoniaque*, arrêtant, dans tous les cas, dès qu'un précipité tend à se er, puis on y verse du *sulfhydrate d'ammoniaque*. S'il se e un précipité, on passe à l'essai N; s'il ne se forme pas de pité, on procède comme il sera dit en O.

Quand le sulfhydrate d'ammoniaque donne ainsi un sulfure uble, si ce dernier est noir, il contient du nickel ou du co- s'il est de couleur claire, il renferme du manganèse ou du

ns le premier cas, *le précipité étant noir*, on ajoute à [LP] *potasse :* il se forme un précipité vert-pré, ne changeant de couleur à l'air, quand il s'agit d'un sel de NICKEL; il se uit un précipité bleu, [LP] étant rose, quand c'est un sel de LT.

ns le second cas, *le précipité étant de couleur claire*, on e à [LP] de la *potasse :* il se forme un précipité blanc, de ur invariable sous l'influence de l'air, et soluble dans un s de réactif, lorsqu'il est dû à un sel de ZINC; il se forme un pité blanc, plus ou moins rosé, brunissant par l'action de et insoluble dans un excès de réactif, s'il s'agit d'un sel de ANÈSE.

Quand le sulfhydrate d'ammoniaque ne donne pas de pré- lors de l'essai M, on ajoute à [LP] du *carbonate de soude :* production d'un précipité avec les bases terreuses, que l'on ngue par l'essai P; il n'y a pas production d'un précipité les bases alcalines, et on reconnaît celles-ci en pratiquant ai Q.

Lorsqu'il y a précipitation par le carbonate de soude, on dans [LP] un volume égal au sien de solution de chlorhy-

drate d'ammoniaque, puis on ajoute au mélange le même réactif que précédemment, c'est-à-dire du *carbonate de soude*. S'il n'y a plus de précipité formé, le métal cherché est le MAGNÉSIUM. S'il y a encore précipitation, malgré l'addition de chlorhydrate d'ammoniaque, il reste à décider entre le calcium, le baryum et le strontium : on ajoute à [LP] du *sulfate de chaux* en solution saturée, on agite et on abandonne, pendant quelque temps, le mélange à lui-même, après l'avoir tiédi : la réaction est négative, la liqueur restant limpide, avec le CALCIUM, tandis qu'elle est positive, la liqueur se troublant, avec les deux autres métaux alcalino-terreux. Dans ce dernier cas, on ajoute à [LP] du *bichromate de potasse* qui forme un précipité dans les sels de BARYUM, mais non dans ceux de STRONTIUM.

Q. Lorsque, au contraire, il n'y a pas eu de précipitation par le carbonate de soude lors de l'essai O, on mélange [LP] dans un tube à essais, avec de la *potasse*, et on chauffe. Il se dégage des vapeurs alcalines, bleuissant un papier de tournesol rouge, qu'on a imbibé d'eau et qu'on présente à l'orifice du tube en évitant tout contact avec le contenu liquide de celui-ci, quand il s'agit d'un sel d'AMMONIUM.

Lorsqu'il ne se dégage aucune vapeur ammoniacale, on ajoute à [LP] une solution très concentrée de *sulfate d'alumine*, et on agite : s'il se forme un précipité cristallin et incolore d'alun de potasse peu soluble, [LP] contient un sel de POTASSIUM.

S'il ne se dégage pas de vapeurs alcalines par la potasse et s'il ne se forme pas de précipité par le sulfate d'alumine, [LP] renferme un sel de sodium ou de lithium. En imprégnant de ce sel desséché une spirale de fil fin de platine, que l'on présente ensuite dans la flamme d'un brûleur de Bunsen (voy. § 1404), on observe la *coloration de la flamme* : cette coloration est jaune avec le SODIUM, et rouge carmin avec le LITHIUM.

1419. RÉSUMÉ. — Le tableau composant les pages 926 et 927, résume la méthode d'analyse qui vient d'être développée.

1420. VÉRIFICATIONS. — Le métal d'un sel ayant été reconnu en suivant la marche dichotomique indiquée plus haut, si le résultat obtenu est exact, si aucune erreur n'a été commise dans la série

opérations analytiques (voy. § 1410), on doit constater, sur el analysé, les propriétés rapportées, dans la liste suivante, s le nom du métal reconnu ; s'il n'en est pas ainsi, l'analyse être recommencée.

tte vérification est *absolument indispensable.*

MINIUM. — [LP] mélangée de sulfhydrate d'ammoniaque donne un pré- incolore, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif, parfois teinté u soufre, quand le réactif est polysulfuré. [LP] donne avec la potasse écipité gélatineux, soluble dans un excès de potasse; une addition able d'acide tartrique à la liqueur empêche la précipitation. [LP] desséchée, le sel, calciné au chalumeau sur le charbon, donne un blanc, qui, imbibé d'azotate de cobalt dilué et calciné de nouveau, une coloration bleue.

MONIUM. — [LP], après avoir été évaporée, donne un sel volatilisable on le chauffe sur la lame de platine. [LP] forme, avec l'acide tar- en solution concentrée, et par l'agitation, un précipité cristallin inco- [LP] précipite en brun par une solution d'iodure de mercure dans re de potassium.

IMOINE. — [LP] donne, dans l'appareil de Marsh (voy. ce mot), une ou un anneau métalliques, non volatils, ne disparaissant pas au contact ypochlorite de soude. Dans le feu de réduction du chalumeau, le sel hé, chauffé avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium, t un globule métallique, gris et cassant; le métal, chauffé dans la e oxydante du chalumeau, donne sur le charbon un enduit blanc s fumées blanches épaisses, qui se montrent encore après qu'on a sorti du feu.

ENT. — Le chlorure, précipité dans [LP] par l'acide chlorhydrique, est otté et blanc ; il devient violet, puis noir, à la lumière ; il est insoluble acide azotique, mais très soluble dans le cyanure de potassium et dans sulfite de soude. La potasse précipite [LP] en brun, et l'hydrogène la précipite en noir. Au chalumeau, le sel primitif, desséché et avec du carbonate de soude dans la flamme de réduction, donne un e d'argent blanc, inoxydable dans la flamme d'oxydation.

ENIC. — [LP] donne, dans l'appareil de Marsh (voy. ce mot), une tache anneau métalliques, volatils, rapidement dissous par l'hypochlorite de . Le sel desséché, mélangé de carbonate de soude et de cyanure de ium pulvérisés, puis chauffé au fond d'un petit tube bouché (§ 1398), dans la partie froide du tube, un enduit d'arsenic noir, métallique itant, que la chaleur déplace. Le sel desséché, porté dans la flamme uction du chalumeau, dégage des vapeurs à odeur alliacée.

YUM. — [LP] est précipitée par l'acide hydrofluosilicique; elle donne acide sulfurique un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique. Le sséché, fixé sur la spirale de platine par une goutte d'acide chlorhy-

- Versez dans |LP| de l'*acide chlorhydrique* en léger excès (A).
  - Il se forme un PRÉCIPITÉ. Ajoutez au mélange de l'*ammoniaque* en excès (B) : le précipité
    - est pré
    - est sol
  - Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Dirigez dans |LP| acidulée et chauffée un courant d'*hydrogène sulfuré* (C).
    - Il se forme un PRÉCIPITÉ. Laissez déposer, décantez la liqueur claire, versez sur le précipité du *sulfhydrate d'ammoniaque* et chauffez doucement (D): le précipité est
      - SOLUBLE.........
        - et DECO avec
        - et orange carbon bouilli
      - INSOLUBLE.......
        - et JAUN
        - et nom |LP| gouttes furique
    - Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Ajoutez à |LP| quelques gouttes d'*acide azotique*, faites bouillir 5 minutes, ajoutez au mélange son volume de *chlorhydrate d'ammoniaque*, puis un *excès d'ammoniaque* (K).
      - Il se forme un PRÉCIPITÉ.
      - Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Neutralisez |LP| par l'*ammoniaque* et ajoutez du *sulfhydrate d'ammoniaque* (M).
        - Il s PRÉCI
        - Il PAS D Ajout carbo (O).

REMARQUES. — |LP| veut dire *liqueur primitive*. — Les lettres placées entre par vérifications à faire se trouvent au § 1420.

... et reste BLANC	**Plomb.**
... et devient NOIR	**Mercure** (au minimum).
.....	**Argent.**
un). Faites bouillir [LP] : Il se forme un PRÉCIPITÉ	**Or.**
un). Faites bouillir [LP] : Il ne se forme pas de PRÉCIPITÉ	**Étain** (au minimum).
ou du tes : Le précipité reste INSOLUBLE. Plongez dans [LP] une lame de *zinc*, lavez la mousse métallique précipitée, dissolvez-la à chaud dans l'*acide chlorhydrique concentré*, diluez la liqueur et faites-y passer de l'*hydrogène sulfuré* (H). Il se forme un PRÉCIPITÉ BRUN	**Étain** (au maximum).
ou du tes : Le précipité reste INSOLUBLE. Plongez dans [LP] une lame de *zinc*, lavez la mousse métallique précipitée, dissolvez-la à chaud dans l'*acide chlorhydrique concentré*, diluez la liqueur et faites-y passer de l'*hydrogène sulfuré* (H). Il se forme un PRÉCIPITÉ ORANGÉ	**Antimoine.**
Le précipité est SOLUBLE	**Arsenic.**
.....	**Cadmium.**
PRÉCIPITÉ BLANC	**Plomb.**
rme ITÉ. lor- no- et : Il se forme un PRÉCIPITÉ jaune, cristallin	**Platine.**
rme ITÉ. lor- no- et : Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] de l'*ammoniaque en excès* (J). Il se forme une LIQUEUR BLEUE céleste	**Cuivre.**
rme ITÉ. lor- no- et : Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] de l'*ammoniaque en excès* (J). Il se forme un PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] de la *potasse* (J) : il se forme un PRÉCIPITÉ BLANC	**Bismuth.**
rme ITÉ. lor- no- et : Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] de l'*ammoniaque en excès* (J). Il se forme un PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] de la *potasse* (J) : il se forme un PRÉCIPITÉ JAUNE	**Mercure** (au maximum).
itez rri- las- : Il se forme un PRÉCIPITÉ BLEU	**Fer** (au minimum).
itez rri- las- : Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ	**Fer** (au maximum).
élatineux	**Aluminium.**
: ou GRIS VIOLACÉ	**Chrome.**
rsez la l se : un PRÉCIPITÉ VERT-PRÉ, inaltérable à l'air	**Nickel.**
rsez la l se : un PRÉCIPITÉ BLEU, [LP] étant rose	**Cobalt.**
EUR rsez la l se : un PRÉCIPITÉ BLANC, inaltérable à l'air, soluble dans un excès de *potasse*	**Zinc.**
EUR rsez la l se : un PRÉCIPITÉ BLANCHATRE, brunissant à l'air, insoluble dans un excès de *potasse*	**Manganèse.**
un itez égal rate ue, ate : Il se forme un PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] du *sulfate de chaux* et tiédissez (P). Il se forme un PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] du *bichromate de potasse* (P)	**Baryum.**
un itez égal rate ue, ate : Il se forme un PRÉCIPITÉ. Ajoutez à [LP] du *sulfate de chaux* et tiédissez (P). Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ	**Strontium.**
un itez égal rate ue, ate : Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ	**Calcium.**
Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ	**Magnésium.**
rme ITÉ. de ites la dé- : BLEUIT le tournesol	**Ammonium.**
rme ITÉ. de ites la dé- : NE BLEUIT PAS le tournesol. Ajoutez à [LP] du *sulfate d'alumine* concentré et agitez (Q). Il se forme un PRÉCIPITÉ cristallin	**Potassium.**
rme ITÉ. de ites la dé- : NE BLEUIT PAS le tournesol. Ajoutez à [LP] du *sulfate d'alumine* concentré et agitez (Q). Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. [LP] desséchée et colore la flamme en JAUNE	**Sodium.**
rme ITÉ. de ites la dé- : NE BLEUIT PAS le tournesol. Ajoutez à [LP] du *sulfate d'alumine* concentré et agitez (Q). Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. [LP] desséchée et colore la flamme en ROUGE CARMIN	**Lithium.**

x alinéas contenant le détail des opérations à exécuter (du § 1414 au § 1418). — |

drique et introduit ensuite dans la région de fusion (§ 1404) de la flamme du brûleur de Bunsen, colore cette flamme en vert jaune; la coloration, observée à travers un verre coloré en vert par l'oxyde de chrome, paraît d'un vert bleuâtre.

Bismuth. — [LP] donne, avec l'eau pure ou mieux avec l'eau chargée de chlorure de sodium, un précipité blanc, insoluble dans l'acide tartrique. [LP] forme, avec le bichromate de potasse, un précipité jaune, insoluble dans la potasse, soluble dans l'acide azotique étendu. Le sel sec, chauffé au feu de réduction du chalumeau, avec du carbonate de soude, donne un globule métallique, cassant, autour duquel le charbon se recouvre d'un enduit jaune.

Cadmium. — [LP] forme avec l'ammoniaque un précipité blanc, très facilement soluble dans un excès de réactif; la potasse donne le même précipité, qui est alors insoluble dans un excès. Le sel desséché, mélangé de carbonate de soude et chauffé sur le charbon, dans la flamme de réduction du chalumeau, donne autour de l'essai un enduit jaune brun.

Calcium. — [LP], précipitée par l'acide sulfurique, puis filtrée, et additionnée d'un excès d'acétate de soude, précipite en blanc par l'oxalate d'ammoniaque. [LP], neutralisée par l'ammoniaque, ne précipite pas par le chromate neutre de potasse. [LP], concentrée est précipitée par le ferrocyanure de potassium. Le sel desséché, fixé sur la spirale de platine par une goutte d'acide chlorhydrique, et introduit dans la région de fusion de la flamme du brûleur de Bunsen, colore cette flamme en rouge jaunâtre; vue à travers un verre coloré en vert par le chrome, la coloration paraît d'un vert jaune.

Chrome. — Le sel sec, chauffé au rouge sur la lame de platine, avec de la potasse et un peu de chlorate de potasse, donne une masse jaune, dont une trace colore énergiquement en jaune l'eau qui la dissout. Les perles de borax ou de sel de phosphore sont colorées en vert-émeraude par les composés du chrome, soit au feu de réduction, soit au feu d'oxydation. La dissolution dans un excès de réactif du précipité formé par [LP] avec la potasse, se trouble sous l'influence de l'ébullition.

Cobalt. — [LP] est précipitée en jaune par l'azotite de potasse, surtout quand on chauffe légèrement le mélange. [LP], qui est colorée en rose, donne par évaporation un sel qui devient bleu par la dessiccation. La perle de borax est colorée en bleu intense par les composés du cobalt, aussi bien au feu de réduction qu'au feu d'oxydation; la coloration paraît violette aux lumières du gaz ou de la bougie.

Cuivre. — Une goutte de [LP] déposée sur une lame de fer, y forme une tache rouge de cuivre métallique. Une spirale de platine, trempée dans [LP] acidulée par l'acide chlorhydrique, puis introduite dans la région de fusion de la flamme du brûleur de Bunsen, colore momentanément cette flamme en un beau vert-émeraude, passant au bleu d'azur à l'extérieur. Aux feux d'oxydation, la perle de borax ou de sel de phosphore, chargée d'un sel de cuivre, est colorée en vert à chaud et en bleu après refroidissement; aux feux de

tion, elle reste incolore s'il n'y a pas trop de cuivre, et devient rouge roidissant.

IN. — Tous les composés de l'étain, chauffés aux feux de réduction, u carbonate de soude et du cyanure de potassium, donnent un globule , blanc, malléable, oxydable aux feux d'oxydation. Pour les sels de yde d'étain, [LP] forme avec le bichlorure de mercure un précipité devenant gris lorsqu'on chauffe le mélange; elle produit avec la potasse cipité blanc, soluble dans un excès de réactif; elle précipite en brun t par l'hydrogène sulfuré. Les solutions des sels de *bioxyde d'étain* ne t rien avec le bichlorure de mercure; elles produisent avec la potasse cipité blanc, insoluble dans un excès de réactif; elles sont précipitées e par l'hydrogène sulfuré.

. — Pour les *sels de sesquioxyde :* [LP] précipite en rouge ocreux par niaque, et en bleu par le ferrocyanure de potassium; elle est colorée ge de sang par le sulfocyanate de potasse. Pour les *sels de protoxyde :* idulée réduit le permanganate de potasse; [LP] forme avec la potasse cipité blanc verdâtre, devenant vert foncé puis ocreux, par oxydation ; elle ne se colore pas par le sulfocyanate de potasse. Tous les sels de rent la perle de borax en rouge aux feux d'oxydation, et en vert-bou- ux feux de réduction.

UM. — [LP] concentrée, alcalinisée par la soude et portée à l'ébulli- rme avec le phosphate de soude un précipité cristallin. Le sel sec, d'acide chlorhydrique et introduit sur la spirale de platine dans la de fusion de la flamme, colore celle-ci en rouge carmin; examinée verre fortement coloré en bleu, la teinte produite paraît rouge.

ÉSIUM. — [LP] agitée avec un mélange, fait à l'avance et limpide, de ate de soude, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, forme cipité cristallin; elle n'est pas précipitée par le bicarbonate de potasse. sec, humecté d'acide chlorhydrique et porté sur la spirale de platine région de fusion de la flamme, ne colore pas celle-ci.

ANÈSE. — [LP] donne avec le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité de chair. Le sel sec, chauffé sur la lame de platine aux feux d'oxyda- ec 3 fois son poids de carbonate de soude, donne une masse verte, ant avec l'eau acidulée une solution rose. La perle de sel de phos- st colorée par le manganèse en violet améthyste, aux feux d'oxydation; décolore aux feux de réduction.

CURE. — Pour tous les sels de mercure : Une goutte de [LP] déposée e lame de cuivre, donne une tache de mercure, blanche, devenant bril- par le frottement, volatilisable par la chaleur. Pour les *sels de sous- de mercure :* [LP] précipite en noir par la potasse. Pour les *sels d'oxyde rcure :* [LP], additionnée goutte à goutte de sulfhydrate d'ammoniaque ilué, donne un précipité blanc, devenant ensuite jaune orangé, rouge et enfin noir, à mesure qu'on ajoute le réactif.

KEL. — [LP] donne avec l'ammoniaque un trouble verdâtre, soluble dans

un excès de réactif, en formant une liqueur bleue. Aux feux d'oxyda nickel colore la perle de borax, en violet à chaud, et en rouge brun à aux feux de réduction la perle devient grise.

Or. — Le sel sec calciné sur le charbon donne de l'or métallique, bien à l'oxydation qu'à la réduction. [LP] additionnée d'un mélange di protochlorure et de bichlorure d'étain, prend une coloration pourpre.

Platine. — Le sel sec, calciné sur le charbon, donne du platine méta tant à l'oxydation qu'à la réduction. [LP], portée à l'ébullition pr avec du sulfate de protoxyde de fer, donne du platine réduit; elle form le chlorure de potassium, surtout après agitation, un précipité ja cristallin.

Plomb. — Aux feux de réduction, le sel sec donne un globule méta gris, mou, malléable; l'essai fait sur le charbon s'entoure d'une jaune. [LP] produit un précipité jaune avec l'iodure de potassium qu'avec le chromate de potasse. Le précipité formé dans [LP] par chlorhydrique est un peu soluble dans l'eau bouillante et cristallise froidissement de la dissolution.

Potassium. — [LP] forme, par l'agitation, des précipités cristalli l'acide tartrique et avec l'acide picrique, en solutions concentrées; le précipité est incolore et le second jaune. Avec le chlorure de plati donne, après agitation, un précipité jaune et cristallin. Le sel sec, h d'acide sulfurique dilué, étant porté sur la spirale de platine dans la de fusion de la flamme, colore celle-ci en bleu violet, qui paraît rou moisi quand on l'examine avec un verre fortement coloré en bleu.

Sodium. — [LP], agitée avec une solution récente de méta-antimo potasse acide, précipite une poudre blanche cristalline. Le sel sec p la spirale de platine dans la région de fusion de la flamme, colore cel jaune intense, paraissant orangé quand on l'examine avec un ver

Strontium. — [LP], neutralisée par l'ammoniaque, précipite lente jaune le chromate neutre de potasse, dans les solutions concentrées, i le bichromate. [LP] donne avec l'acide sulfurique un précipité blanc, i dans l'acide azotique. [LP] concentrée n'est pas précipitée par le ferr de potassium. Le sel sec, humecté d'acide chlorhydrique et porté spirale de platine dans la région de fusion de la flamme, colore ce rouge intense; la coloration, vue à travers un verre bleu, paraît pou

Zinc. — [LP] précipite en jaune par le ferricyanure de potassiu blanc par le sulfhydrate d'ammoniaque. Au feu de réduction, le sel s sur le charbon, autour de l'essai, une auréole jaune à chaud, blanche le sel sec, humecté d'azotate de cobalt et calciné au chalumeau, pr masse d'un beau vert.

II. — DÉTERMINATION DES BASES DANS UN MÉLANGE DE PLUSIEU

1421. Pratique de l'analyse. — Les procédés pratiques, mis e

l'analyse d'un mélange de plusieurs sels, diffèrent peu de ceux usités analyser un sel isolé. Toutefois, il est une recommandation qui prend e importance considérable; c'est la suivante : *Toutes les réactions effec- doivent l'être d'une manière aussi complete que possible.* Quand il s'agit ractériser un seul sel, on cherche à apercevoir ses réactions; or celles-ci ient pas d'ordinaire, alors qu'on les effectue sur une partie seulement rps en présence ou sur leur totalité. Dans l'analyse d'un mélange, on e surtout par des séparations. On cherche les réactions les plus nettes que élément, et on s'en sert pour faire sortir cet élément du mélange, permet de le caractériser isolément; en même temps, on simplifie du mélange devenu moins complexe. Si la réaction séparatrice n'a é complète, si, par exemple, on a ajouté en quantité insuffisante le qui la produit, une portion de l'élément à séparer subsiste dans le ge, et vient troubler les réactions qui seront faites par la suite sur ce . D'autre part, les réactifs introduits en trop grand excès et restés pouvant apporter un trouble du même genre, on doit chercher à n'en qu'un excès aussi petit que possible. Il faut donc procéder avec pré- , introduire les réactifs peu à peu, aussi longtemps qu'ils produisent ffet, mais en quantité d'autant plus diminuée que cet effet lui-même s'amoindrissant, et s'arrêter aussitôt qu'il cesse de se manifester.

econd point intéressant est relatif au lavage des précipités. Ces lavages être faits avec soin (§ 370 et suivants), mais avec peu de liquide; cela essaire pour assurer l'exactitude des séparations et par suite la netteté ltat, l'insolubilité, dans le liquide de lavage, du corps regardé comme le, n'étant que très rarement complète. Ils ont toujours l'inconvénient er beaucoup les liqueurs, mais ces dernières peuvent le plus souvent ncentrées par évaporation. L'emploi des trompes (§ 354) présente à vers points de vue, et aussi sous le rapport de la rapidité d'exécution, antages incontestables.

n, il devient nécessaire d'opérer sur des quantités de matière un peu onsidérables que dans l'analyse d'un sel isolé, parce que les produits s par les premières réactions doivent être assez abondants pour suffire tes les réactions subséquentes. Ceci étant dit pour les séparations, il n'en ste pas moins que les essais faits ensuite, dans le but de caractériser ément, doivent être pratiqués sur le moins de substance possible; il donc s'exercer à agir sur peu de matière, la quantité dont on dispose d'ordinaire limitée.

e bonne méthode consiste à essayer les réactions sur fort peu de pro- même celles qui doivent avoir pour but une séparation. Si le résultat égatif, on n'a perdu qu'une faible quantité de substance; s'il est positif, père ensuite la réaction en question sur la quantité nécessaire.

422. Marche a suivre. — Les méthodes à adopter, pour la rmination des métaux dans un mélange de plusieurs sels, dif- nt peu, en principe, de celles applicables aux sels isolés; efois, l'influence des acides présents dans le mélange peut être

Nous donnerons donc en premier lieu (§
suivre dans le cas du problème simplifié ; n
loin (§ 1431) les modifications qu'on doit l
second cas.

Nous continuerons à supposer que le méla
dans l'eau, cette condition pouvant tou
(§ 1406 et suivants).

On examine préalablement l'action exerc
à analyser sur le papier de tournesol rouge ;
on ajoute de l'acide azotique dilué, jusqu'à
Quand cette opération provoque la formatio
le sépare par filtration, on le lave à l'eau
pour être traité séparément comme matière
à dissoudre dans les acides (§ 1408) ou à
et à analyser ensuite. La liqueur présentan
et filtrée sera dorénavant désignée par le

1423. A. Métaux dont les sels, en s
sont précipités par l'acide chlorhydrique.
quelques gouttes d'*acide chlorhydrique*. S'il
on ajoute le réactif en quantité nécessair
réaction, on agite, on recueille le précipit
lave à l'eau distillée froide, et on pratique su
y ait eu ou non précipitation, les *liquer*
l'essai B.

A*a*. Le précipité provenant de l'essai A e
sur le filtre avec de l'*eau bouillante*. A la

a insoluble, on pratique sur ce dernier l'essai *Ab*. Quand action du plomb a été négative, on passe directement au essai *Ab*, sans poursuivre le lavage à l'eau bouillante.

Le précipité resté insoluble dans l'essai *Aa*, est traité sur re, jusqu'à épuisement, par l'*ammoniaque étendue* de son e d'eau. On ajoute à la liqueur filtrée de l'*acide azotique* à *acidulation :* la formation d'un *précipité blanc* indique sence de l'ARGENT. S'il reste sur le filtre un *composé noir*, ble dans l'*ammoniaque*, celui-ci dénonce la présence du RE *au minimum*.

24. B. MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, NE PAS PRÉCIPITÉS PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, MAIS LE SONT HYDROGÈNE SULFURÉ. — Une petite portion de la liqueur le, contenant tous les métaux dont les chlorures sont so- et provenant de l'essai A, est diluée, puis chauffée et sou- à l'action prolongée d'un courant lent d'*hydrogène sulfuré*. ne se forme *pas de précipité*, on passe à l'essai C. S'il se *un précipité*, on opère de même sur une plus forte partie liqueur et on continue l'action du courant gazeux jusqu'à e le mélange chaud, étant saturé, dégage du gaz quand on le vase qui le contient (§ 1382). On filtre et on met à part la ur filtrée, qui servira pour l'essai C. D'autre part, on lave au distillée le précipité recueilli, puis on s'assure qu'il n'est formé par du soufre (§ 1416, *a*). Dans l'affirmative, on le idère comme non avenu, et on passe à l'essai C comme s'il était pas formé. Si le précipité contient autre chose que du re, on le soumet à l'essai B*a*.

. *Solubilité des sulfures dans le sulfhydrate d'ammoniaque.* vec le jet d'une fiole à laver contenant de l'eau bouillante, on avec soin, mais rapidement, le sulfure provenant de l'essai B, le rassemble finalement vers la pointe du filtre. On le trans- dans un tube à essais, on verse sur lui 3 ou 4 fois son me de *sulfhydrate d'ammoniaque*, et on chauffe sans aller à l'ébullition, qui altérerait le réactif.

le *précipité disparaît* entièrement, on soumet la solution ue à l'essai B*b*.

l laisse un *résidu*, on verse le tout sur un filtre, on lave à

de sulfures métalliques. Dans ce dernier
liqueurs en question sont soumises à l'essai

B*b*. Les liqueurs provenant de l'essai
sulfures en dissolution dans le sulfhydrate
additionnées d'*acide chlorhydrique* jusqu'à
ce qui détruit le sulfhydrate alcalin et pré
sulfures qu'il dissolvait, en même temps
On verse le tout sur un filtre, on laisse
l'essore entre deux feuilles de papier buvar
un tube à essais avec plusieurs fois son
hydrique fumant, et on chauffe jusqu'à
dégage plus d'hydrogène sulfuré, c'est-à-d
vapeurs émises ne noircissent plus le papie
plomb. Abstraction faite du soufre, le préci
partiellement ou *complètement*. S'il reste
fixe, on verse le tout sur un filtre; on lave c
chaude, et on le soumet à l'essai B*d*. Quan
y ait eu ou non formation d'un résidu, on
traitement B*c*.

B*c*. *Sulfures solubles dans le sulfhydra
dans l'acide chlorhydrique chaud*. — La diss
des sulfures, obtenue dans l'essai B*b*, est é
la plus grande partie de l'acide en excès
dissement, laissée en contact avec quelques

lution rapidement et sans laisser de résidu, le mélange ne ent pas notablement d'antimoine; les traces de ce métal nt alors être recherchées sur le mélange dissous dans l'eau e, en employant l'appareil de Marsh (voy. ce mot). S'il sub- au contraire du métal, resté insoluble dans l'acide chlor- que, on le sépare par décantation, on le lave, on le fait ir avec de l'*acide azotique*, qui le change en une *poudre he*. Cette dernière étant décantée et lavée, puis mise en ution dans un mélange chaud d'*acide chlorhydrique* et *le tartrique*, et la liqueur obtenue étant saturée de *gaz ydrique*, la formation d'un précipité orangé caractérise MOINE.

Sulfures solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque et inso- dans l'acide chlorhydrique chaud.—Les sulfures solubles e sulfhydrate d'ammoniaque mais insolubles dans l'acide ydrique chaud, formant le résidu de l'essai B*b*, sont, après , traités sur le filtre par l'*ammoniaque*. Si les premières ns de liqueur filtrées, étant sursaturées par l'*acide chlor- que*, donnent un *précipité jaune*, elles contiennent de NIC. Dans ce cas, on épuise par l'ammoniaque le produit sur le filtre, et, s'il ne se dissout pas complètement, on à l'eau, on l'introduit dans une petite capsule de porce- on le dissout à chaud dans l'*eau régale*, et on évapore la on à sec au bain-marie. Le résidu de l'évaporation, repris au, donne une liqueur jaune. Une première partie de cette ution est chauffée à l'ébullition avec de l'*acide oxalique;* onne un *précipité d'or* réduit, quand [LP] renferme de l'OR. seconde partie est additionnée de *chlorhydrate d'ammo- ue* et évaporée à sec au bain-marie; si la substance sèche, ise par l'alcool à 50 centièmes, laisse un *dépôt cristallin e*, le mélange renferme du PLATINE (1).

425. Be. *Sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammo- ue et dans l'acide azotique.* — Les sulfures insolubles dans

(1) Le platine, bien que son sulfure pur soit insoluble dans le sulfhydrate d'am- aque, passe plus ou moins en dissolution dans ce réactif avec les sulfures solubles, aveur de ces derniers. On peut donc le rencontrer avec les sulfures solubles et les sulfures insolubles. D'ailleurs, le sulfure de cuivre n'étant pas complètement ible dans le sulfhydrate d'ammoniaque, surtout si ce dernier est polysulfuré, des de cuivre peuvent se retrouver également, mélangées aux sulfures solubles.

le sulfhydrate d'ammoniaque, provenant de l'essai Ba, avoir été lavés à l'eau bouillante jusqu'à ce que les ea lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent, sont ég introduits dans un tube à essais, et traités à l'ébullition pe une minute par l'*acide azotique* pur, étendu de son volume Quand ils laissent un *résidu noir*, on recueille celui-ci s filtre, on le lave à l'eau distillée, on le sèche, on l'introdu fond d'un petit tube fermé (§ 1398) et on le *chauffe au* S'il se sublime dans les parties froides du tube un anneau v on coupe la portion du tube qui contient celui-ci, puis on co que cet anneau est soluble dans l'*eau régale*, et que la li ainsi obtenue, après avoir été neutralisée presque complèt par la *potasse*, donne sur la lame de cuivre une *tache meta blanche;* il est alors établi que la matière contient du MER D'autre part, on examine s'il subsiste un produit fixe au fo tube; dans l'affirmative, il est formé par du PLATINE, qu caractérise, après dissolution dans l'*eau régale*, par le pr indiqué plus haut (§ 1424, B*d*).

Les liqueurs séparées, s'il y a lieu, du résidu noir d vient d'être parlé, contiennent les sulfures dissous par l azotique; elles sont soumises à l'essai B*f*.

B*f*. *Sulfures insolubles dans le sulfhydrate d'ammoni solubles dans l'acide azotique.* — La dissolution de ces su a été préparée dans l'essai Be. On l'additionne d'*ammonia grand excès.*

Lorsqu'un précipité formé d'abord, reste insoluble dans moniaque en excès, on le sépare par filtration, on le lave et on le soumet à l'essai B*g*.

La liqueur limpide provenant directement de l'action d moniaque, ou celle que l'on a séparée du précipité préc est bleue ou incolore. Quand elle est *bleu céleste*, le m contient du CUIVRE. Quelle que soit sa coloration, on l'addi de *cyanure de potassium*, et on y fait passer un courant *drogène sulfuré;* s'il se forme un *précipité jaune*, elle re du CADMIUM.

B*g*. Le précipité insoluble dans l'ammoniaque et proven l'essai B*f*, est, après lavage à l'eau, dissous à chaud dans le possible d'*acide azotique*. Une partie de la dissolution,

d'une goutte d'*acide sulfurique*, se trouble quand le e contient du PLOMB, le chlorure de ce métal n'étant t à fait insoluble dans l'eau (§ 1415, *a*).

autre partie de la même dissolution, additionnée d'un xcès d'*eau* à laquelle on a mélangé quelques gouttes de e de sodium, donne un *précipité blanc*, quand [LP] ren- lu BISMUTH.

. C. MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, NE RÉCIPITÉS NI PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, NI PAR L'HY- E SULFURÉ. — Les liqueurs séparées, lors de l'essai B, lfures formés par l'hydrogène sulfuré dans la solution lement traitée par l'acide chlorhydrique, contiennent ces . On les porte à l'ébullition, ce qui chasse la plus grande du gaz sulfhydrique, on y verse goutte à goutte de l'acide e et on continue l'ébullition; l'acide azotique oxyde le e l'hydrogène sulfuré et peroxyde le fer, s'il en existe dans nge. Quand les liqueurs ont été fortement diluées par tements précédents, il est utile de les concentrer par éva- n. On en prélève une petite quantité, à laquelle on ajoute me égal de *chlorhydrate d'ammoniaque*, puis de l'*ammo- en excès*. S'il ne se produit *pas de précipité*, on passe iatement à l'essai D. S'il se produit un *précipité*, il est es sesquioxydes : on le forme comme il vient d'être dit, ur une plus forte partie de la liqueur, on maintient le e en ébullition pendant quelques instants, pour chasser niaque en trop grand excès, qui pourrait redissoudre de sesquioxyde de chrome; on verse sur un filtre, on précipité à l'eau bouillante, et on le soumet à l'essai C*a*, qu'on procède sur les liqueurs filtrées à l'essai D.

Métaux formant des sesquioxydes. — Les sesquioxydes, comme il vient d'être dit (essai C), sont, après lavage et ge, introduits humides dans un tube à essais avec un *excès de potasse* reconnue pure d'alumine ; on agite vive- our délayer le précipité, on chauffe, et on maintient le tout llition pendant quelques minutes. Si la totalité du *préci- redissout* dans la potasse bouillante, il est formé seule- par de l'ALUMINIUM. Si, au contraire, la dissolution par sse n'est pas complète à chaud, on recueille sur un filtre

la *matière insoluble*, on la lave à l'eau bouillante et on la soumet à l'essai C*b*. Quant à la liqueur alcaline de laquelle on l'a séparée, on l'acidule par l'*acide chlorhydrique*, puis on l'additionne d'un léger excès *d'ammoniaque ;* elle donne un *précipité* incolore et gélatineux, quand [LP] renferme de l'ALUMINIUM.

C*b*. La matière restée insoluble dans la potasse bouillante, provenant de l'essai C*a*, ayant été lavée avec soin, on l'introduit, égouttée mais non desséchée, dans un tube à essais avec du *bioxyde de plomb* et de la *potasse*, on fait bouillir pendant quelque temps, puis on filtre. Si la *liqueur* filtrée est colorée en *jaune*, et si, acidulée par un excès d'*acide acétique*, elle donne un *précipité jaune* de chromate de plomb, [LP] renferme du CHROME. Le *résidu* insoluble, resté sur le filtre et contenant l'oxyde de plomb en excès, est lavé à l'eau, puis dissous à l'ébullition dans l'*acide chlorhydrique ;* la liqueur refroidie, étendue d'eau filtrée et additionnée de *ferrocyanure de potassium*, donne un précipité bleu quand [LP] contient du FER.

L'hydrogène sulfuré ayant pu réduire au minimum (§ 1424, B) les sels de fer au maximum, c'est sur [LP] elle-même qu'il faut rechercher le degré d'oxydation des composés du fer. On verse dans [LP] du *sulfocyanate de potasse :* s'il se développe une *coloration rouge* foncé, le mélange renferme du fer *au maximum*. On verse dans une autre portion de [LP] du *ferricyanure de potassium :* s'il se développe un *précipité bleu*, la liqueur contient du fer *au minimum*. Les deux réactions peuvent d'ailleurs coexister.

1427. D. *Sels précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque.* — A une petite partie des liqueurs séparées des sesquioxydes dans l'essai C, on ajoute du *sulfhydrate d'ammoniaque ;* s'il ne se fait pas de précipité, on soumet les liqueurs en question à l'essai E. S'il se forme un précipité, on produit celui-ci sur une plus forte partie de la dissolution, en opérant à la température du bain-marie, et en ajoutant du sulfhydrate jusqu'à ce qu'il cesse de produire un précipité, mais en évitant un trop grand excès. On filtre le mélange chaud et on réserve la liqueur pour l'essai E. Quant au précipité de sulfures, on le lave à l'eau bouillante et on le soumet à l'essai D*a*.

D*a*. Le précipité de sulfures provenant de l'essai D, après avoir

vé à l'eau chaude et égoutté, est chauffé dans un tube à essais le l'*acide chlorhydrique concentré*. Les sulfures se dissol- ceux de nickel et de cobalt, qui sont noirs, avec une certaine ır. Quand toute trace d'hydrogène sulfuré a été éliminée par ullition prolongée, on filtre s'il y a lieu de séparer du soufre ité, on ajoute à la liqueur un *excès de potasse* et on chauffe iveau pendant quelques instants.

Tout le *précipité* formé d'abord par la potasse *se redis- ans un excès* de cette dernière, le précipité formé par le drate d'ammoniaque est constitué exclusivement par du

y a formation d'*un précipité* insoluble dans la potasse en on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante e soumettre ensuite à l'essai D*b*. Quant à la liqueur dont on aré, on l'acidule par l'acide acétique et on y fait passer un t d'*hydrogène sulfuré :* il se forme un *précipité blanc* quand enferme du ZINC.

Les oxydes insolubles dans la potasse, provenant de l'essai nt, après lavage prolongé à l'eau bouillante, dissous sur le par de l'*acide chlorhydrique*. La liqueur saturée par l'*am- que*, puis acidulée par un excès d'*acide acétique*, est sou- l'action de l'*hydrogène sulfuré*.

squ'elle *ne se trouble pas*, le précipité traité est formé exclu- ent par du MANGANÈSE.

squ'elle *se trouble*, on pousse jusqu'au bout l'action du gaz drique, on verse le mélange sur un filtre, on lave le pré- à l'eau distillée bouillante, et on le soumet à l'essai D*c*. au liquide qu'on en a séparé, on le neutralise par l'*ammo- e* et on l'additionne de *sulfhydrate d'ammoniaque :* il se un précipité rose quand [LP] renferme du MANGANÈSE.

Le précipité de sulfures formé en présence de l'acide acé- lors de l'essai D*b*, après avoir été lavé à l'eau et égoutté, est s à ébullition dans l'*acide chlorhydrique concentré*. On re la dissolution presque à siccité, pour chasser l'excès e, on reprend par un peu d'eau, on porte à l'ébullition et, le mélange bouillant, on verse du *cyanure de potassium* à redissolution du précipité qui a pu se former d'abord. refroidissement, on *neutralise exactement* la liqueur alca-

line par de l'*acide chlorhydrique* étendu. S'il se forme peu à peu un *précipité vert* clair, le mélange contient du NICKEL. On filtre pour séparer le précipité précédent, s'il s'est formé, on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on introduit une parcelle du résidu dans une perle de *borax*; celle-ci se colore en bleu quand [LP] renferme du COBALT.

1428. E. *Sels non précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque.* — A une petite partie de la liqueur pouvant contenir les métaux non précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque, liqueur qui provient de l'essai D, et qui a été additionnée antérieurement de *chlorhydrate d'ammoniaque*, lors de l'essai C, on ajoute du *carbonate d'ammoniaque* et on chauffe le tout au bain-marie.

S'il ne se forme pas de précipité, on passe à l'essai E*b*.

S'il y a précipitation, on opère de même sur une plus forte portion de la dissolution, en ajoutant à chaud du carbonate d'ammoniaque jusqu'à précipitation complète, puis on verse le tout sur un filtre et on lave le précipité à l'eau chaude, pour le soumettre ensuite à l'essai E*a*. Quant à la liqueur séparée du précipité, on procède sur elle à l'essai E*b*.

E*a*. Le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'essai E, est, après lavage à l'eau chaude, repris sur le filtre par l'*acide chlorhydrique* dilué.

On prélève une partie de la dissolution obtenue, on la chauffe, on y verse de l'*acide hydrofluosilicique* en excès, et on agite avec une baguette. S'il se forme un précipité cristallin et incolore, [LP] renferme du BARYUM. Dans ce cas, la précipitation étant terminée, on verse le mélange sur un filtre, on neutralise la liqueur limpide par l'*ammoniaque*, on y verse du *sulfate de chaux* en solution saturée, puis on chauffe au bain-marie : la solution louche lorsqu'elle contient du STRONTIUM.

Dans une autre portion de la dissolution chlorhydrique du précipité de carbonate, on verse de l'*acide sulfurique dilué*, jusqu'à précipitation complète, puis on filtre. La liqueur, alcalinisée par l'*ammoniaque*, puis acidulée par l'*acide acétique*, et enfin additionnée d'*oxalate d'ammoniaque*, donne un précipité blanc quand [LP] renferme du CALCIUM.

. On chauffe sur une lame de platine une partie de la liqueur
ant contenir les métaux non précipitables par le carbonate
moniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, li-
r qui provient de l'essai E.

après évaporation, elle est *volatilisable sans résidu*, [LP],
ehors des sels des métaux trouvés antérieurement, ne peut
contenir que des sels ammoniacaux. On recherche ces
ers sur [LP] elle-même : on l'additionne d'un excès de *po-*
jusqu'à ce qu'elle possède une réaction alcaline très nette, et
nauffe à l'ébullition ; quand les vapeurs dégagées *bleuissent*
pier rouge de tournesol, la matière à analyser renferme de
ONIAQUE.

au contraire, le liquide desséché laisse un *résidu fixe*,
cherche l'ammoniaque dans [LP], comme il vient d'être dit,
en outre, sur la liqueur provenant de l'essai E, on procède
echerche du magnésium et des métaux alcalins, conformé-
à ce qui va être dit en Ec.

On ajoute à une petite partie du liquide provenant de l'essai
dixième de son volume d'*ammoniaque*, puis du *phosphate*
ude, et on agite avec une baguette de verre. Il se forme un
pité blanc cristallin, lorsque la substance analysée contient
GNÉSIUM.

précipitation complète du magnésium à l'état de phosphate
niaco-magnésien exigeant beaucoup de temps, si la réaction
dente est positive, pour éliminer promptement le métal ter-
de la solution restante, on additionne celle-ci d'eau de baryte
ger excès, qui précipite toute la magnésie, on fait bouillir et
re. La liqueur limpide est alors neutralisée par l'acide chlor-
que, puis débarrassée à chaud de la baryte ajoutée en excès,
ddition de carbonate d'ammoniaque et filtration. On l'éva-
ensuite à siccité et on porte au rouge le produit solide, dans
etite capsule de porcelaine ou de platine, pour chasser les
mmoniacaux par volatilisation. On pulvérise le *résidu*, et on
dans un vase fermé avec un *mélange* à volumes égaux
ol et d'*éther*. Le véhicule étant, après un contact suffisam-
prolongé, décanté sur un petit filtre, on évapore la liqueur
ique éthérée (§ 1238), en plongeant dans l'eau chaude le
de la capsule qui la contient, mais en évitant le voisinage du

feu; si elle laisse un résidu qui, introduit sur la spirale de platine dans la région de fusion d'une *flamme* de gaz, colore celle-ci en *rouge carmin*, [LP] renferme du LITHIUM.

Ed. La dissolution dans l'alcool éthéré ayant laissé sur le filtre une masse saline, celle-ci est dissoute dans l'eau, et sa liqueur est additionnée de *chlorure de platine;* on évapore à sec au bain-marie, puis on agite le produit solide avec de l'alcool à 50 centièmes. Lorsque ce dernier laisse un *résidu* insoluble, *jaune* et *cristallin*, [LP] contient du POTASSIUM. On filtre la liqueur alcoolique, on l'évapore pour chasser l'alcool, on acidule le résidu par l'*acide chlorhydrique*, et on le traite à chaud par l'*hydrogène sulfuré*, pour éliminer le platine; on filtre, on fait bouillir, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, et on fait bouillir de nouveau, ce qui détruit l'hydrogène sulfuré en excès; après concentration de la liqueur, filtration et refroidissement, on y verse du *méta-antimoniate de potasse acide*, et enfin on agite. Quand [LP] renferme du SODIUM, il se fait un *précipité cristallin*, incolore.

1429. RÉSUMÉ. — La méthode d'analyse qui vient d'être exposée, et qui est applicable lorsque les sels mélangés ne contiennent aucun acide susceptible de modifier sensiblement les réactions des oxydes métalliques, se trouve résumée dans les quatre tableaux suivants :

Le TABLEAU I (page 943) indique les deux premières opérations à exécuter, celles qui ont pour but de répartir les métaux à reconnaître, dans trois produits différents. Il indique également, au moyen de renvois aux tableaux suivants, les méthodes d'analyse à appliquer à chacun de ces trois produits.

Le TABLEAU II (page 943) donne la marche à suivre pour reconnaître les métaux à chlorures insolubles dans l'eau, après que ces chlorures ont été isolés des autres sels métalliques.

Le TABLEAU III (pages 944 et 945) résume les opérations à faire, pour distinguer les uns des autres les métaux à chlorures solubles dans l'eau et à sulfures précipitables dans les liqueurs acidulées, en partant de ces sulfures préalablement isolés des autres sels métalliques.

Le TABLEAU IV (pages 946 et 947) fournit les indications nécessaires pour caractériser les métaux à chlorures solubles dans l'eau et à sulfures non précipitables dans l'eau acidulée, en opérant sur leur mélange tenu en dissolution dans l'eau, mais séparé des autres sels métalliques.

RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE A SUIVRE POUR **DÉTERMINER LES MÉTAUX NS UN MÉLANGE DE SELS**, DISSOUS DANS L'EAU ACIDULÉE.

[LP] ide ue ent	un PRÉCIPITÉ		**Plomb**, **Mercure** (au minimum), **Argent**.	Métaux dont les sels, en solutions acidulées, sont précipités par l'acide chlorhydrique (voy. le TABLEAU II).
	une LIQUEUR. La chauffer et la traiter par l'*hydrogène sulfuré*, jusqu'à saturation (B). On obtient	un PRÉCIPITÉ	**Étain**, **Antimoine**, **Arsenic**, **Or**, **Platine**, **Cuivre**, **Cadmium**, **Plomb**, **Bismuth**, **Mercure** (au maximum).	Métaux dont les sels, en solutions acidulées, ne sont pas précipités par l'acide chlorhydrique, mais le sont par l'hydrogène sulfuré (voy. le TABLEAU III).
		une LIQUEUR	**Aluminium**, **Chrome**, **Fer**, **Zinc**, **Nickel**, **Cobalt**, **Manganèse**, **Baryum**, **Strontium**, **Calcium**, **Magnésium**, **Lithium**, **Potassium**, **Sodium**, **Ammonium**.	Métaux dont les sels, en solutions acidulées, ne sont précipités ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'hydrogène sulfuré (voy. le TABLEAU IV).

II. — PREMIER DÉTAIL DU RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE A SUIVRE POUR **DÉTERMINER LES MÉTAUX S UN MÉLANGE DE SELS**, DISSOUS DANS L'EAU ACIDULÉE.

MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, ONT PRÉCIPITÉS PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE (*voy le* TABLEAU I).

rmé par *hy-* vé à (A). ir le 'eau jus- ient ient	une DISSOLUTION. Ajouter quelques gouttes d'*acide sulfurique*. Il se forme un PRÉCIPITE BLANC		**Plomb.**
	un RÉSIDU INSOLUBLE. Le traiter sur le filtre par l'*ammoniaque diluée*, jusqu'à épuisement (A*b*). On obtient	un RÉSIDU NOIR insoluble	**Mercure** (au minimum).
		une DISSOLUTION. L'aciduler par l'*acide azotique*. Il se forme un PRÉCIPITÉ BLANC	**Argent.**

OMMUNES AUX DEUX TABLEAUX : [LP] veut dire *liqueur primitive*. — Les lettres pl parenthèses se rapportent aux alinéas contenant le détail des opérations à exécu § 1424).

Tableau III. — 2e DÉTAIL DU RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE A SUIVRE POUR DÉTE

MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, NE SONT PAS PRÉCIPITÉS PA

PRÉCIPITÉ DE SULFURES, formé par l'hydrogène sulfuré dans [LP], préalablement débarrassée des métaux à chlorures insolubles et acidulée (B).

Après lavage à l'eau, le traiter à chaud par un excès de *sulfhydrate d'ammoniaque* (Ba). On obtient

une DISSOLUTION. L'aciduler par l'*acide chlorhydrique*, filtrer; traiter à chaud le précipité égoutté par l'*acide chlorhydrique fumant*, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré (Bb). On obtient

une DISSOLUTION. Ev
d'acide, laisser
S'il se dépose une
traiter rapidement
On obtient

un RÉSIDU insoluble
à l'eau, le traiter
par l'*ammoniaque*
épuisement (Bd). O

un RÉSIDU insoluble. Le laver à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se trouble plus par l'*azotate d'argent*, puis le traiter à l'ébullition par l'*acide azotique* étendu de son volume d'eau (Be). On obtient

une DISSOLUTION. L
d'un grand excè
niaque (Bf). On ob

un RÉSIDU insoluble.
l'eau, le sécher, le
rouge dans le fond
tube bouché (Bg).

REMARQUES. — [LP] veut dire liqueur primitive. — Les lettres placées entre parenth
vérifications à faire se trouvent au § 1430 et au § 1420.

X DANS UN MÉLANGE DE SELS, DISSOUS DANS L'EAU ACIDULÉE.

'E, MAIS LE SONT PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ (*Voy. le* TABLEAU I).

	une DISSOLUTION. La diluer et y faire passer un courant d'*hydrogène sulfuré* : PRÉCIPITÉ BRUN	**Étain.**
plus grand excès ıtact avec du *zinc*. laver à l'eau, la *bouillant* (Bc).	un RÉSIDU insoluble. Le laver à l'eau, le traiter par l'*acide azotique* bouillant. S'il se forme une POUDRE BLANCHE, la laver, la dissoudre dans un mélange bouillant d'*acides chlorhydrique et tartrique*, filtrer, faire passer dans la liqueur chaude de l'*hydrogène sulfuré* : PRÉCIPITÉ ORANGÉ ..	**Antimoine.**
TION. L'aciduler par l'*acide chlorhydrique* : PRÉCI-		**Arsenic.**
soluble. Le laver à issoudre à chaud *régale*, évaporer à marie et reprendre *d*).	Chauffer une partie de la liqueur avec de l'*acide oxalique* : PRÉCIPITÉ D'OR RÉDUIT..	**Or.**
	Ajouter à une autre partie de la liqueur du *chlorhydrate d'ammoniaque*, évaporer à sec au bain-marie, reprendre par l'*alcool* à 50 centièmes : RÉSIDU JAUNE ET CRISTALLIN.....	**Platine.**
	Elle est COLORÉE EN BLEU CÉLESTE	**Cuivre.**
ION.....	Qu'elle soit ou non COLORÉE EN BLEU CÉLESTE, l'additionner de *cyanure de potassium* et y faire passer de l'*hydrogène sulfuré* (Bf) : PRÉCIPITÉ JAUNE.	**Cadmium.**
soluble. Le laver à issoudre à chaud ıs possible d'*acide*).....	A une partie de la dissolution, ajouter quelques gouttes d'*acide sulfurique* : PRÉCIPITÉ BLANC.....	**Plomb.**
	A une autre partie de la dissolution, ajouter une grande quantité d'*eau*, avec quelques gouttes de *chlorure de sodium* : PRÉCIPITÉ BLANC.....	**Bismuth.**
OLATILISÉE. La dissoudre dans l'*eau régale*, neutra- complètement par la *potasse*, déposer quelques liqueur sur une lame de *cuivre* : TACHE MÉTALLIQUE, VOLATILE.....		**Mercure** (au maximum).
n volatil. Le dissoudre dans l'*eau régale*, ajouter *rate d'ammoniaque*, évaporer à s c au bain-marie, ar l'*alcool* à 50 c ntièm s : RÉSIDU JAUNE ET CRIS-		**Platine.**

x alinéas contenant le détail des opérations à exécuter (§ 1424 et § 1425). — Les

Tableau IV. — 3e DÉTAIL DU RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE A SUIVRE POUR DI

MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, NE SONT PRÉCI

LIQUEUR obtenue en saturant par l'hydrogène sulfuré [LP], préalablement débarrassée des métaux à chlorures insolubles et acidulée, et en séparant le précipité qui a pu se former (B).

La faire bouillir, ajouter quelques gouttes d'*acide azotique*, faire bouillir de nouveau. Ajouter *volume égal de chlorhydrate d'ammoniaque*, puis un *excès d'ammoniaque*, et faire bouillir pendant quelques instants (C). On obtient

- un PRÉCIPITÉ. Le laver à l'eau bouillante, l'égoutter, le délayer dans un *grand excès de potasse*, faire bouillir et filtrer (C*a*). On obtient
  - une DISSOLUTION. L'aciduler par BLANC gélatineux.....
  - un RÉSIDU insoluble. Le laver à l'eau bouillante, le faire bouillir avec de la *potasse* et du *bioxyde de plomb*, filtrer (C*b*). On obtient
    - une RÉS
    - un RÉS lution,
- une LIQUEUR. Ajouter du *sulfhydrate d'ammoniaque* jusqu'à précipitation complète, filtrer (D). On obtient
  - un PRÉCIPITÉ. Le laver, l'égoutter, le faire bouillir avec de l'*acide chlorhydrique concentré*, tant qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré, filtrer, ajouter de la *potasse en excès*, faire bouillir et filtrer (D*a*). On obtient
    - une DIS BLANC
    - un RÉS Le lave lante, sur le fi *chlorhy* rer par acidule *acétiqu drogèn* On obt
  - une LIQUEUR chargée de *chlorhydrate d'ammoniaque* (C). Ajouter du *carbonate d'ammoniaque*, chauffer au bain-marie (E). On obtient
    - un PRÉCI à l'eau dissoud dans l' *drique*
    - une LIQU

Additionner [LP] de *potasse en excès*, chauffer (E*b*) : dégagement de VAPEURS AL

REMARQUES. — [LP] veut dire liqueur primitive. — Les lettres placées entre v
vérifications à faire se trouvent au § 1430 et au § 1420.

ANS UN MÉLANGE DE SELS, DISSOUS DANS L'EAU ACIDULÉE.
IQUE NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ (*voy. le* TABLEAU I).

ite un léger *excès d'ammoniaque* (*Ca*) : PRÉCIPITÉ	**Aluminium.**
étique : PRÉCIPITÉ JAUNE vif.....	**Chrome.**
par l'*acide chlorhydrique bouillant*, filtrer la dissolution (*Cb*) : PRÉCIPITÉ BLEU.....	**Fer.**
étique, la saturer par l'*hydrogène sulfuré* : PRÉCIPITÉ	**Zinc.**
er, dre *ide* en- es- dre te, *de* ès, eu- par *que* — un PRÉCIPITÉ VERT clair	**Nickel.**
— une LIQUEUR. L'aciduler par l'*acide chlorhydrique*, l'évaporer à sec : le résidu COLORE la perle de BORAX EN BLEU.....	**Cobalt.**
eutraliser par l'*ammoniaque*, ajouter du *sulfhydrate* : PRÉCIPITÉ ROSÉ.....	**Manganèse.**
de ter o- ès, a). — un PRÉCIPITÉ CRISTALLIN.....	**Baryum.**
— une LIQUEUR. La neutraliser par l'*ammoniaque*, ajouter du *sulfate de chaux*, chauffer : PRÉCIPITÉ BLANC peu abondant.....	**Strontium.**
rtie de la dissolution par un *excès d'acide sulfurique* liniser la liqueur par l'*ammoniaque*, aciduler par uter de l'*oxalate d'ammoniaque* (*Ea*) : PRÉCIPITÉ BLANC.	**Calcium.**
tte liqueur, ajouter de l'*ammoniaque*, puis du *phos*dir et agiter (*Ec*) : PRÉCIPITÉ BLANC CRISTALLIN.....	**Magnésium.**
ne li- ent a- a de ire eu- ion *hy- ar- que* au our *ent* ux, iter *iré*, ent — une DISSOLUTION. L'évaporer (*Ec*) : le résidu COLORE LA FLAMME EN ROUGE CARMIN.....	**Lithium.**
— un RÉSIDU insoluble. Le dissoudre dans l'eau, ajouter du *chlorure de platine*, évaporer à sec au bain-marie, traiter le produit sec par l'*alcool* à 50 centièmes (*Ed*). On obtient — un RÉSIDU jaune et cristallin.....	**Potassium.**
— une LIQUEUR. Chasser l'acool par évaporation, aciduler par l'*acide chlorhydrique*, saturer à chaud par l'*hydrogène sulfuré*, filtrer, faire bouillir avec quelques gouttes d'*acide azotique*, laisser refroidir, ajouter du *méta-antimoniate de potasse acide* et agiter (*Ed*) : PRÉCIPITÉ BLANC.....	**Sodium.**
.....	**Ammonium.**

as contenant le détail des opérations à exécuter (du § 1424 au § 1428). — 1

ment en question, dépouillé complétement ou à
tous les autres.

III. — DÉTERMINATION DES BASES DANS UN MÉLA CONTENANT DES ACIDES QUI MODIFIENT LES MÉTALLIQUES

1431. Pour graduer la difficulté des questions nous avons supposé jusqu'ici que le mélange an acide capable de modifier profondément les réacti Or, nous avons déjà dit (§ 1422) qu'il n'en saurait visage le problème d'une manière un peu générale

Les acides oxalique, phosphorique, borique, fl silicique, etc., pour ne citer que les plus répandus, le plus efficacement pour modifier les réactions de c et troubler les résultats fournis par la méthode d reur peut porter sur toutes les bases qui figurent a dente), sauf les bases alcalines : ces bases peuven phosphates, des borates, des fluorures, des silicate liqueurs neutres ou alcalines. Les acides en questi nante, tant qu'on opère en milieu acide, les sels q précitées étant alors solubles; mais aussitôt que la à rendre les liqueurs alcalines, leur intervention se

Il résulte de là que les réactions indiquées dans sont en rien modifiées dans le cas du problème gé à chlorures insolubles sont précipités par l'acide à sulfures insolubles sont précipités par l'hydrogène acidulées, puis les précipités sont isolés des autr liqueur. C'est donc exclusivement sur l'analyse

anière que le reste des métaux qu'ils entraînent subsiste dans la liqueur
alcaline par l'ammoniaque, et peut y être retrouvé dans la suite des
ons; il est dès lors nécessaire de poursuivre celles-ci jusqu'au bout,
si les acides en question n'avaient pas été présents.
ésumé, la modification porte tout entière sur la nature du précipité
n obtient quand on traite par l'ammoniaque, en présence du chlorhy-
l'ammoniaque en excès, la liqueur dont on a séparé les métaux à chlo-
insolubles dans l'eau, et ceux à sulfures précipitables en liqueurs
Par suite, le traitement indiqué en C, C*a* et C*b* (§ 1426) pour ce pré-
doit seul être modifié, ce qui le précède et ce qui le suit dans la mé-
simplifiée restant sans changement.
t bien évident que nous ne pouvons traiter ici dans tous ses détails
estion qui est l'une des plus délicates de l'analyse qualitative; nos
ions seront du moins suffisantes pour le but déterminé que nous nous
ons.

2. Marche a suivre. — L'analyse étant commencée comme
é dit au § 1423 (A, A*a*, A*b*), au § 1424 (B, B*a*, B*b*, B*c*, B*d*),
425 (B*e*, B*f*, B*g*), ou dans les tableaux I, II et III, on la con-
par le traitement de la liqueur qui, contenant les métaux
es sulfures ne sont pas précipités dans l'eau acidulée, provient
ssai B (§ 1424). On débarrasse par l'ébullition cette liqueur
ydrogène sulfuré qu'elle retient, et on enlève les dernières
de ce réactif en même temps qu'on peroxyde le fer, en
nt quelques gouttes d'*acide azotique* et faisant bouillir de
au; on additionne le liquide d'un volume égal de solution
lorhydrate d'ammoniaque, puis d'*ammoniaque en excès*,
fait bouillir : en un mot, on opère comme il a été
C (§ 1426). On obtient un précipité et une liqueur que
épare par filtration. La liqueur est soumise aux traite-
indiqués en D, D*a*, D*b*, D*c* (§ 1427), et en E, E*a*, E*b*,
d (§ 1428). Quant au précipité, on effectue sur lui les
qui vont être indiqués en F (§ 1433).

3. F. Le précipité provenant de l'essai C (§ 1426 et § 1432),
-dire le précipité formé par l'ammoniaque en présence du
hydrate d'ammoniaque, dans une liqueur de laquelle on
séparé préalablement les métaux à chlorures insolubles
l'eau et ceux à sulfures précipitables en liqueurs acidulées,
vé à l'eau bouillante, égoutté, puis traité par un *grand*
de potasse bouillante. Après quelques minutes d'ébullition,
re et on obtient une *dissolution*, que l'on soumet aux essais

indiqués en F*a*, et un *résidu* insoluble, qu'on lave à l'eau bouillante pour lui faire subir ensuite le traitement F*b*.

F*a*. Sur la dissolution potassique provenant de l'essai F, on prélève une première partie, qui est neutralisée, puis acidulée franchement par l'*acide acétique*. On sature la liqueur acide d'*hydrogène sulfuré*. S'il se forme un *précipité blanc*, celui-ci indique la présence du ZINC.

A une autre portion de la dissolution alcaline, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique, on ajoute du *carbonate d'ammoniaque* en grand excès. L'oxyde de zinc étant soluble dans ce réactif en excès, la formation d'un *précipité incolore* et gélatineux (alumine ou sel d'alumine) dénonce l'existence de l'ALUMINIUM dans le mélange.

F*b*. Le résidu insoluble dans la potasse bouillante, provenant de l'essai F, est, après lavage à l'eau bouillante, dissous dans l'*acide chlorhydrique*. La liqueur obtenue, est ensuite additionnée de *sulfhydrate d'ammoniaque* en léger excès, et chauffée au bain-marie pendant quelques minutes. On filtre, on lave le précipité à l'eau chaude, on le laisse égoutter et on le traite, à la température du bain-marie, par de l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau. On obtient un *résidu noir* et une *dissolution* : sur le résidu, on pratique l'essai F*c*, et sur la dissolution l'essai F*d*.

La séparation effectuée ici est basée sur la différence de solubilité de ces sulfures dans l'acide chlorhydrique étendu ; la totalité des mêmes sulfures, étant soluble dans l'acide concentré et bouillant, il est indispensable de se conformer aux conditions indiquées pour l'emploi de l'acide.

F*c*. Le *résidu* noir, resté insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu lors de l'essai F*b*, ne peut contenir que des sulfures de COBALT et de NICKEL. Après lavage à l'eau chaude, on le soumet au traitement D*c* (§ 1427), indiqué pour caractériser ces métaux dans un mélange de leurs sulfures.

F*d*. La *dissolution* provenant de l'essai F*b* est concentrée par évaporation, puis additionnée d'*acide sulfurique* dilué, jusqu'à précipitation complète, et portée à la température du bain-marie. On filtre et on réserve la liqueur pour l'essai F*e*.

D'autre part, on égoutte le précipité, on le lave avec fort peu

bouillante, puis avec de l'eau alcoolisée, et enfin on le
. On le pulvérise, on le mélange avec une quantité à peu
gale de *carbonate de soude* sec et pulvérulent, et on chauffe
t au rouge, sur une lame de platine ou dans une petite
le de même métal. Après *fusion*, on reprend la masse par
bouillante, on lave la partie insoluble et on la dissout dans
e *chlorhydrique dilué*. La liqueur qui peut contenir du
M, du STRONTIUM et du CALCIUM, est enfin soumise au trai-
t E*a* (§ 1428), qui permet de distinguer ces trois métaux.

n'existe que très peu de calcium dans le précipité provenant de l'essai
traces peuvent échapper ici à cause de la solubilité notable du sulfate
ux dans l'eau. Il est possible cependant de déceler des traces de cal-
n opérant sur une petite partie de la liqueur acide à soumettre au trai-
t F*d*. On l'additionne d'un excès d'acide sulfurique dilué, on filtre, on
à la liqueur claire un excès d'*acétate de soude*, puis de l'*oxalate*
oniaque : il se forme un léger *précipité blanc* d'oxalate de chaux, si
ontient des traces de calcium.

La liqueur séparée des sulfates terreux insolubles, lors de
i F*d*, est concentrée par évaporation, neutralisée par la
se, additionnée du même réactif en grand excès, ainsi que
oxyde de plomb pur, et maintenue à l'ébullition pendant
ue temps. On filtre. On lave à l'eau bouillante le résidu inso-
, que l'on soumettra ensuite à l'essai F*f*. Quant à la liqueur
ne qu'on sépare de ce résidu, elle peut renfermer en disso-
le chrome peroxydé et passé à l'état de chromate de plomb.
idulée par l'*acide acétique*, elle donne un *précipité jaune*
est établi que le mélange contient du CHROME.

Le résidu, resté insoluble dans la potasse lors de l'essai F*e*,
près lavage, traité à chaud par l'*acide chlorhydrique*, qui
pite la plus grande partie du plomb ajouté comme réactif.
ueur diluée et refroidie, est ensuite filtrée.
en prélève une partie, on l'additionne de *ferrocyanure de*
sium. Il se forme un *précipité bleu* quand le produit ren-
du FER. Il reste à déterminer l'état d'oxydation de ce métal
érant sur [LP] (voy. C*b*, § 1426).
prélève une deuxième partie de la solution chlorhydrique, on
ore à sec, on arrose le résidu d'*acide azotique* et on évapore
uveau. Après avoir répété plusieurs fois cette opération de

manière à chasser l'acide chlorhydrique, on pulvérise le résidu, on le met, en même temps que du *bioxyde de plomb*, en suspension dans de l'*acide azotique dilué*, et on maintient le mélange en ébullition pendant quelque temps. Si, après dépôt des matières insolubles, la liqueur éclaircie présente la *couleur cramoisie* de l'azotate de sesquioxyde de manganèse, la présence du MANGANÈSE se trouve établie.

Une troisième partie de la solution chlorhydrique est additionnée d'un excès de *perchlorure de fer*, puis d'*acétate de soude* jusqu'à production de la coloration rouge intense de l'acétate de fer, et maintenue en ébullition pendant quelque temps. Le fer se précipite, entraînant les acides oxalique, phosphorique, etc. On filtre et on lave le précipité. On ajoute aux liqueurs réunies du *chlorhydrate d'ammoniaque*, puis de l'*ammoniaque* en excès, ce qui précipite le fer qui subsiste dans la dissolution. On filtre de nouveau, on lave le précipité à l'eau chaude, on réunit toutes les liqueurs, on les concentre par évaporation, on ajoute de nouveau de l'*ammoniaque*, puis du *phosphate de soude*. Il se forme, surtout après agitation, un *précipité* incolore et cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien, quand le mélange contient du MAGNÉSIUM.

1434. RÉSUMÉ. Le tableau IV *bis* (pages 954 et 955) présente sous une forme abrégée les modifications à apporter à la méthode analytique exposée antérieurement, quand le mélange examiné contient ou peut contenir des acides qui changent les réactions ordinaires des oxydes métalliques.

B. — Détermination des acides.

I. — DÉTERMINATION DE L'ACIDE D'UN SEL ISOLÉ

1435. De même que pour la recherche des bases, on opère la détermination des acides, sur les sels en dissolution dans l'eau. On a vu plus haut dans quelles conditions on effectue cette dissolution soit par l'eau pure, soit par divers réactifs (§ 1406 et suivants). On a vu aussi quels sont les corps qui résistent à l'action des agents ordinaires de dissolution, et quels traitements on doit leur faire subir pour les désagréger

On remarquera cependant que, parmi les dissolvants usités, les acides forts sont surtout employés; or, le plus souvent, ils n'agissent qu'en déplaçant l'acide de la combinaison saline. Si cet acide ainsi mis en liberté est gazeux, très volatil, précipitable, rapidement altérable, etc., il disparaît de la liqueur,

devient dès lors impossible de le déceler. Il est donc un certain nombre
es qui ne peuvent être reconnus qu'au moment même où on met en
tion le sel qu'ils constituent. C'est ainsi que l'acide carbonique, l'acide
ydrique, l'acide sulfureux, etc., et dans certains cas l'acide sulfhydri-
disparaissent sous forme de gaz quand on traite leurs sels par un acide
Dans l'analyse des sels qui ne peuvent être mis en dissolution dans l'eau
lorsqu'on fera intervenir un acide, on devra donc observer avec soin
dégage un gaz (*gaz carbonique, gaz sulfureux, hydrogène sulfuré,*
e), ou s'il se précipite un corps insoluble (*silice, acide borique*), et
cides dénoncés par les phénomènes ainsi constatés seront recherchés
diatement, au moyen des caractères donnés plus loin.
us supposerons donc que le sel à analyser est en dissolution.
ur simplifier la question, nous ne nous occuperons pas d'abord des acides
niques, qui présentent des difficultés spéciales. La présence de ces
s est d'ailleurs facile à reconnaître par ce fait que leurs sels, calcinés
un tube bouché, donnent un résidu rendu noir par du charbon (§ 1412).
ques-uns seulement font exception à cette règle. Ce sont les plus simples
s plus importants; aussi les ferons-nous figurer dans la liste des acides
raux, qui nous occuperont d'abord. On ajoutera plus loin (§ 1441) quel-
indications relatives aux autres acides organiques les plus répandus.

436. Transformation du sel analysé en sel alcalin. — mi les oxydes métalliques, les oxydes alcalins sont ceux qui sentent le plus souvent des réactions négatives lorsqu'on les en présence des réactifs, autrement dit, sont ceux qui forment c les acides le moins grand nombre de composés insolubles. ésulte de là que les oxydes alcalins, et particulièrement la de, masquent moins que tous les autres les réactions que l'on t utiliser pour caractériser les acides. Au contraire, en pré- ce des métaux proprement dits et des terres, la recherche des des se trouve rendue difficile par l'intervention des réactions bases ; on est dès lors conduit à opérer la recherche en stion autant que possible sur les sels sodiques, et par suite, hanger préalablement tous les sels non alcalins en sels de de.

La méthode que l'on suit pour effectuer cette transformation basée sur ce fait, que les sels de tous les métaux autres que les aux alcalins sont précipités par le carbonate de soude, sous me d'oxyde ou plus souvent de carbonate, tandis que l'acide te dans la liqueur, à l'état de sel sodique soluble.

A un échantillon de la dissolution à analyser [LP], on ajoute du *bonate de soude* jusqu'à réaction alcaline au tournesol.

Tableau IV*bis*.— RÉSUMÉ DES MODIFICATIONS A APPORTER A LA METHODE
POUR **DÉTERMINER LES MÉTAUX DANS UN MÉ**

MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, NE SONT PR

une DISSOLUTION..... { En prendre BLANC..... / En prendre niaque en

une DISSOLUTI porer, l'a d'un excès *furique* dém (*Fd*). On obt

un PRÉCIPITÉ. Le laver à l'eau bouillante, l'égoutter, le délayer dans un grand *excès de potasse*, faire bouillir et filtrer (F). On obtient

un RÉSIDU insoluble. Le laver à l'eau bouillante, le dissoudre dans l'*acide chlorhydrique étendu*, ajouter du *sulfhydrate d'ammoniaque* à la solution, chauffer au bain-marie, filtrer, laver le précipité à l'eau bouillante, l'égoutter, le traiter rapidement à chaud par l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau (*Fb*). On obtient

un RÉSIDU l'*acide* chl reprendre *sium*, laiss dilué (*Dc*,

LIQUEUR obtenue en saturant par l'hydrogène sulfuré [LP], préalablement débarrassée des métaux à chlorures insolubles et acidulée, puis en filtrant le précipité de sulfures qui a pu se former (B).

La faire bouillir, ajouter quelques gouttes d'*acide azotique*, faire bouillir de nouveau, ajouter volume égal de *chlorhydrate d'ammoniaque*, puis un *excès d'ammoniaque*, et maintenir en ébullition pendant quelques instants (C). On obtient

une LIQUEUR. La traiter par le *sulfhydrate d'ammoniaque*, comme l'origine.

REMARQUES : [LP] veut dire liqueur primitive. — Les lettres placées entre parenthèses à faire s au ⅔ 1430 et au ⅔ 1420.

ES ACIDES OXALIQUE, PHOSPHORIQUE, SILICIQUE, BORIQUE, ETC.,
S, DISSOUS DANS L'EAU ACIDULÉE.

HYDRIQUE, NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ (*Voy. le* TABLEAU I).

de acétique, saturer d'*hydrogène sulfuré* (*Fa*) : PRÉCIPITÉ	**Zinc.**
par l'*acide chlorhydrique*, ajouter du *carbonate d'ammo-* BLANC.....	**Aluminium.**
laver bouil- *u al-* er, le c son *te de* e par rer le et le *'acide* *d*). Chauffer une partie de la dissolution, ajouter de l'*acide hydrofluosilicique* en excès, agiter et filtrer (*Ea*, § 1428). On obtient : un PRÉCIPITÉ cristallin.	**Baryum.**
une LIQUEUR. La neutraliser par l'*ammoniaque*, ajouter du *sulfate de chaux*, tiédir : PRÉCIPITÉ BLANC peu abondant.....	**Strontium.**
Traiter une autre partie de la dissolution par un excès d'*acide sulfurique* dilué, filtrer, alcaliniser la liqueur par l'*ammoniaque*, aciduler par l'*acide acétique*, ajouter de l'*oxalate d'ammoniaque* (*Ea*, § 1428) : PRÉCIPITÉ BLANC.....	**Calcium.**
une DISSOLUTION. L'aciduler par l'*acide acétique* (*Fe*) : PRÉCIPITÉ JAUNE.....	**Chrome.**
con- pora- *rand* *se* et *lomb*, bulli- . On Ajouter à une partie de la liqueur du *ferrocyanure de potassium* : PRÉCIPITÉ BLEU.....	**Fer.**
Évaporer une autre partie à sec, *chasser l'acide chlorhydrique* en arrosant le résidu d'acide azotique et évaporant, à plusieurs reprises. Faire bouillir le résidu avec de l'*acide azotique* dilué et du *bioxyde de plomb*, laisser déposer : la LIQUEUR claire est COLORÉE EN CRAMOISI.....	**Manganèse.**
un RÉSIDU insoluble. Le laver, le traiter à chaud par l'*acide chlorhydrique*, diluer, laisser refroidir, filtrer (*Ff*). Ajouter à une troisième partie du *perchlorure de fer*, puis de l'*acétate de soude* jusqu'à coloration rouge foncé, faire bouillir, filtrer, ajouter à la liqueur du *chlorhydrate d'ammoniaque* ainsi qu'un *excès d'ammoniaque*, filtrer, ajouter du *phosphate de soude* et agiter : PRÉCIPITÉ CRISTALLIN INCOLORE.	**Magnésium.**
r, l'égoutter, le dissoudre dans *lant*, évaporer presque à sec, un excès de *cyanure de potas-* nent par l'*acide chlorhydrique* un PRÉCIPITÉ VERT clair.	**Nickel.**
une LIQUEUR. L'aciduler par l'*acide chlorhydrique*, l'évaporer à sec : le résidu COLORE la perle de BORAX EN BLEU.....	**Cobalt.**
u *Tableau IV* (2e colonne), pour la liqueur ayant la même	

t le détail des opérations à exécuter (du § 1424 au § 1433). — Les vérifications

Tableau IV *bis*.— RÉSUMÉ DES MODIFICATIONS A APPORTER A LA MÉTHODE A S
POUR **DÉTERMINER LES MÉTAUX** DANS UN MÉLAN

MÉTAUX DONT LES SELS, EN SOLUTIONS ACIDULÉES, NE SONT PRÉCI

Liqueur obtenue en saturant par l'hydrogène sulfuré [LP], préalablement débarrassée des métaux à chlorures insolubles et acidulée, puis en filtrant le précipité de sulfures qui a pu se former (B).

La faire bouillir, ajouter quelques gouttes d'*acide azotique*, faire bouillir de nouveau, ajouter volume égal de *chlorhydrate d'ammoniaque*, puis un *excès d'ammoniaque*, et maintenir en ébullition pendant quelques instants (C). On obtient

un **précipité**. Le laver à l'eau bouillante, l'égoutter, le délayer dans un grand *excès de potasse*, faire bouillir et filtrer (F). On obtient

une **dissolution**...... En prendre un
BLANC......
En prendre
niaque en g

un **résidu** insoluble. Le laver à l'eau bouillante, le dissoudre dans l'*acide chlorhydrique étendu*, ajouter du *sulfhydrate d'ammoniaque* à la solution, chauffer au bain-marie, filtrer, laver le précipité à l'eau bouillante, l'égoutter, le traiter rapidement à chaud par l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau (F*b*). On obtient

une **dissolu**
porer, l
d'un exc
furique di
(F*d*). On o

un **résid**
l'*acide*
reprend
sium, la
dilué (

une **liqueur**. La traiter par le *sulfhydrate d'ammoniaque*, com
origine.

[REM]ARQUES : [LP] veut dire *liqueur primitive*. — Les lettres placées entre parenthèse
à faire se trouvent au § 1430 et au § 1420.

S ACIDES OXALIQUE, PHOSPHORIQUE, SILICIQUE, BORIQUE, ETC.,
DISSOUS DANS L'EAU ACIDULÉE.

/DRIQUE, NI PAR L'HYDROGÈNE SULFURÉ (*Voy. le* TABLEAU I).

acétique, saturer d'*hydrogène sulfuré* (*Fa*) : PRÉCIPITÉ	**Zinc.**
l'*acide chlorhydrique*, ajouter du *carbonate d'ammo-* ANC.....	**Aluminium.**
ver il- *al-* le son *de* par le le *ide* Chauffer une partie de la dissolution, ajouter de l'*acide hydrofluosilicique* en excès, agiter et filtrer (*Ea*, § 1428). On obtient : un PRÉCIPITÉ cristallin.	**Baryum.**
une LIQUEUR. La neutraliser par l'*ammoniaque*, ajouter du *sulfate de chaux*, tiédir : PRÉCIPITÉ BLANC peu abondant.....	**Strontium.**
Traiter une autre partie de la dissolution par un excès d'*acide sulfurique* dilué, filtrer, alcaliniser la liqueur par l'*ammoniaque*, aciduler par l'*acide acétique*, ajouter de l'*oxalate d'ammoniaque* (*Ea*, § 1428) : PRÉCIPITÉ BLANC.....	**Calcium.**
une DISSOLUTION. L'aciduler par l'*acide acétique* (*Fe*) : PRÉCIPITÉ JAUNE.....	**Chrome.**
on- ra- *nd* et *nb*, lli- On un RÉSIDU insoluble. Le laver, le traiter à chaud par l'*acide chlorhydrique*, diluer, laisser refroidir, filtrer (*Ff*). : Ajouter à une partie de la liqueur du *ferrocyanure de potassium* : PRÉCIPITÉ BLEU.....	**Fer.**
Évaporer une autre partie à sec, *chasser l'acide chlorhydrique* en arrosant le résidu d'acide azotique et évaporant, à plusieurs reprises. Faire bouillir le résidu avec de l'*acide azotique* dilué et du *bioxyde de plomb*, laisser déposer : la LIQUEUR claire est COLORÉE EN CRAMOISI.....	**Manganèse.**
Ajouter à une troisième partie du *perchlorure de fer*, puis de l'*acétate de soude* jusqu'à coloration rouge foncé, faire bouillir, filtrer, ajouter à la liqueur du *chlorhydrate d'ammoniaque* ainsi qu'un *excès d'ammoniaque*, filtrer, ajouter du *phosphate de soude* et agiter : PRÉCIPITÉ CRISTALLIN INCOLORE.	**Magnésium.**
l'égoutter, le dissoudre dans *nt*, évaporer presque à sec, n excès de *cyanure de potas-* ent par l'*acide chlorhydrique* : un PRÉCIPITÉ VERT clair.	**Nickel.**
une LIQUEUR. L'aciduler par l'*acide chlorhydrique*, l'évaporer à sec : le résidu COLORE la perle de BORAX EN BLEU.....	**Cobalt.**
Tableau IV (2e colonne), pour la liqueur ayant la même	

t le détail des opérations à exécuter (du § 1424 au § 1433). — Les vérificatio

S'il ne s'est pas formé de précipité, même après qu'on a porté le mélange à l'ébullition, on a affaire à un sel alcalin, et on peut opérer directement sur la liqueur primitive.

S'il s'est formé un précipité, il s'agit d'un sel métallique ou terreux; on traite alors une plus grande quantité de la liqueur à analyser. On l'additionne de carbonate de soude, jusqu'à ce que celui-ci cesse de produire un précipité quand on le verse dans le mélange éclairci; on a soin cependant de ne pas employer un grand excès de réactif, parce que certains carbonates métalliques se dissolvent dans le carbonate de soude. On porte à l'ébullition pendant trois ou quatre minutes et on filtre. La liqueur contient le sel sodique de l'acide cherché et aussi un excès de carbonate de soude. On détruit ce dernier en ajoutant de l'acide acétique à la liqueur, jusqu'à neutralisation au papier de tournesol.

Dans les deux cas, on applique à la solution de sel alcalin, préalablement concentrée par évaporation, le traitement qui suit.

Nous continuerons à désigner par [LP] la *liqueur à analyser*, et nous représenterons par [SA] la *solution du sel alcalin* qui en dérive et qui renferme l'acide à reconnaître.

1437. Marche a suivre. — A. On ajoute à une partie de [SA], d'abord de l'*azotate de baryte*, puis quelques gouttes d'*ammoniaque*, afin de lui donner une faible réaction alcaline. Le point le plus important est d'opérer sur une liqueur aussi concentrée que possible, quelques-uns des sels de baryte, que nous rangerons tout à l'heure parmi les sels insolubles, présentant en réalité une faible solubilité dans l'eau; ces sels de baryte peuvent dès lors ne pas se précipiter quand on opère sur [SA] étendue, ce qui fausse complètement le résultat.

S'il ne se produit pas de précipité, on passe à l'essai G.

B. S'il se produit un précipité, on le recueille sur un filtre, on l'égoutte, on le lave avec un peu d'eau froide, puis on le traite par l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau : le précipité se dissout entièrement ou laisse un résidu. Quand il se dissout complètement, on passe à l'essai D. Quand au contraire il ne se dissout pas, on pratique sur lui le traitement C.

C. On lave avec de l'eau le produit reconnu insoluble lors de

ai B, et on en prélève une partie que l'on chauffe sur la lame
latine. Si, après dessiccation, il est jaune, brûle avec une
me bleue en donnant du gaz sulfureux, et disparaît sans rien
er sur la lame métallique, il est constitué par du *soufre* et
ient de la destruction d'un HYPOSULFITE. Si le produit inso-
dans l'acide chlorhydrique est fixe et reste sur la lame : ou
il est *blanc*, opaque, complètement *insoluble dans l'acide*
hydrique concentré, et est constitué par du sulfate de ba-
le sel analysé étant un SULFATE ; ou bien il est *gélatineux*,
lucide, partiellement *soluble dans l'acide chlorhydrique*, et
onstitué par de la silice, le sel analysé étant un SILICATE.
reconnaître nettement la solubilité de la silice gélatineuse
l'acide chlorhydrique, on agite le précipité avec un excès de
actif chaud, on filtre et on évapore la liqueur jusqu'à siccité :
ice, devenue insoluble par dessiccation, forme résidu quand
eprend par l'eau la masse desséchée.

est à remarquer, à l'égard des hyposulfites, qu'un sulfure poly-
ré à l'air donnerait du soufre dans les mêmes conditions ;
les caractères généraux indiqués aux vérifications (§ 1440)
ettraient facilement de reconnaître qu'il s'agit d'une impu-

Lorsque le précipité formé par l'azotate de baryte s'est dis-
complètement dans l'acide chlorhydrique, lors de l'essai B,
joute à [LP], non traitée préalablement par le carbonate de
e, mais concentrée, quelques gouttes d'*acide sulfurique*. *S'il*
degage aucun gaz, on passe à l'essai E. *S'il y a un dégage-*
gazeux, on répète l'expérience dans un tube à essais, à l'ori-
duquel s'adapte un bouchon que traverse un petit tube à gaz
é ; aussitôt qu'on a versé l'acide, on fixe le bouchon et on plonge
rémité libre du tube à gaz dans de l'*eau de chaux*. Quand cette
ière reste *limpide*, le gaz dégagé possède l'odeur piquante du
sulfureux et le sel analysé est un SULFITE. Quand l'eau de
ux se *trouble*, le gaz dégagé est de l'anhydride carbonique, et
el analysé est un CARBONATE ; lorsqu'il en est ainsi, on ajoute
P] froide du *sulfate de magnésie*, il y a formation d'un *préci-*
dans le cas d'un CARBONATE NEUTRE, tandis que la liqueur
le *limpide* à froid dans le cas d'un BICARBONATE.

E. S'il ne s'est produit aucun dégagement gazeux quand on a

traité [LP] par l'acide sulfurique dans l'essai D, on ajoute à [SA] de l'*azotate d'argent*. Il n'y a *pas* formation *de précipité* quand le sel à déterminer est un FLUORURE. S'il se produit un *précipité*, on considère sa *coloration*. Celle-ci est-elle *blanche* ou *jaune?* on passe à l'essai F. La *coloration* est-elle *rouge?* on ajoute à [SA] de l'*azotate de plomb :* le *précipité* formé est *jaune* vif quand il s'agit d'un CHROMATE, tandis qu'il est *blanc* avec un ARSÉNIATE.

F. Le précipité obtenu avec l'azotate d'argent, dans l'essai E, étant blanc ou jaune, on ajoute à [SA] du *sulfate de cuivre*. Le *précipité* qui prend naissance est *vert* quand le sel est un ARSÉNIATE; il est *bleu* avec un phosphate, un borate ou un oxalate. Pour distinguer entre ces trois sels, on verse [SA] dans un mélange limpide de *sulfate de magnésie* et de *chlorhydrate d'ammoniaque*, rendu fortement alcalin par de l'*ammoniaque*, et on agite: il se forme *un précipité* cristallin avec un PHOSPHATE, tandis que la liqueur reste limpide avec les deux autres sels. Lorsqu'il ne se fait pas de précipité, on ajoute à [SA] de l'acide acétique, puis du *chlorure de calcium ;* il y a *précipitation* quand il s'agit d'un OXALATE ; dans le cas contraire, on évapore [SA] à siccité, on mélange le résidu avec un peu d'acide sulfurique, on traite le tout par l'alcool et on allume ce dernier : il brûle avec une *flamme verdâtre* quand le sel analysé est un BORATE.

Il est à remarquer que le borate de baryte étant notablement soluble dans l'eau, on ne retrouve l'acide borique ainsi qu'il vient d'être dit, que lorsqu'on a opéré le traitement par l'azotate de baryte alcalin (essai A), sur des liqueurs concentrées, ce qui, d'ailleurs, a été recommandé plus haut.

1438. G. Quand on a constaté, lors de l'essai A, que la solution du sel alcalin à essayer, ne précipite pas par l'azotate de baryte alcalinisé, on ajoute à [SA] un léger *excès d'azotate d'argent*. S'il se fait un précipité, on procède à l'essai H ; dans le cas contraire, on passe à l'essai J.

H. On observe la coloration du précipité donné avec [SA] par l'azotate d'argent en excès (essai G).

S'il est *noir*, il s'agit d'un SULFURE.

S'il est de *couleur claire*, blanc ou jaune, on le laisse déposer,

cante la liqueur, on la remplace par de l'*acide azotique con-*
é et on fait bouillir. Quand le précipité se dissout dans
e, il est formé par un CYANURE. Quand, au contraire, il ne se
ut pas, on introduit dans un tube à essais [SA] avec 1 centi-
e cube de *sulfure de carbone*, puis quelques gouttes d'eau de
e, et on agite : après dépôt, le sulfure de carbone reste
ore pour un CHLORURE ; il devient *rouge brun* pour un BRO-
et *violet* pour un IODURE.

Lorsque [SA] ne précipite ni par l'azotate de baryte alcalin
A), ni par l'azotate d'argent (essai G), on évapore [SA] à
e, on chauffe au rouge le résidu de l'évaporation, sur la
de platine ; si le sel est un chlorate, il se décompose en
ure et oxygène. On laisse refroidir, on dissout le résidu
l'eau, on acidule la liqueur par l'acide azotique, et on
e de l'*azotate d'argent*. S'il se forme un *précipité blanc*,
botté, de chlorure d'argent, le sel est un CHLORATE.

S'il ne s'en forme pas, on fait bouillir, non pas [SA] qui a
eutralisée à l'acide acétique (§ 1436), mais bien [LP], avec
rchlorure de fer pendant quelques minutes, et on observe
sépare ou non un précipité ocreux. Quand la liqueur reste
de, le sel analysé doit être un azotate. Cependant toutes les
ons précédentes ayant été négatives, il faut chercher à con-
ce fait par un caractère positif; à cet effet, on évapore
à siccité et on chauffe le résidu avec du cuivre et de l'acide
rique concentré, dans un tube à essais : s'il y a dégagement
peurs rutilantes, on a bien affaire à un AZOTATE.
and au contraire [LP] se trouble par ébullition prolongée
le perchlorure de fer, en laissant déposer de l'hydrate
de de fer, ce dernier provient de la décomposition par l'eau
llante d'un acétate ou d'un formiate. On évapore [LP] à sec,
mélange le résidu pulvérisé avec une quantité sensiblement
d'*anhydride arsénieux* également pulvérisé, et on calcine
t dans le fond d'un tube à essais : il se dégage des vapeurs
dant l'odeur fétide et caractéristique du *cacodyle* lorsque le
t un ACÉTATE. La réaction précédente ayant été négative, on
bouillir [SA] avec de l'*azotate d'argent ;* la formation d'un
noir d'*argent métallique* dénonce la présence d'un FOR-
.

traité [LP] par l'acide sulfurique dans l'essai D, on ajoute à [SA] de l'*azotate d'argent*. Il n'y a *pas* formation *de précipité* quand le sel à déterminer est un FLUORURE. S'il se produit *un précipité*, on considère sa *coloration*. Celle-ci est-elle *blanche* ou *jaune?* on passe à l'essai F. La *coloration* est-elle *rouge?* on ajoute à [SA] de l'*azotate de plomb :* le *précipité* formé est *jaune vif* quand il s'agit d'un CHROMATE, tandis qu'il est *blanc* avec un ARSÉNIATE.

F. Le précipité obtenu avec l'azotate d'argent, dans l'essai E, étant blanc ou jaune, on ajoute à [SA] du *sulfate de cuivre*. Le *précipité* qui prend naissance est *vert* quand le sel est un ARSÉNITE; il est *bleu* avec un phosphate, un borate ou un oxalate. Pour distinguer entre ces trois sels, on verse [SA] dans un mélange limpide de *sulfate de magnésie* et de *chlorhydrate d'ammoniaque*, rendu fortement alcalin par de l'*ammoniaque*, et on agite: il se forme *un précipité* cristallin avec un PHOSPHATE, tandis que la liqueur reste limpide avec les deux autres sels. Lorsqu'il ne se fait pas de précipité, on ajoute à [SA] de l'acide acétique, puis du *chlorure de calcium ;* il y a *précipitation* quand il s'agit d'un OXALATE ; dans le cas contraire, on évapore [SA] à siccité, on mélange le résidu avec un peu d'acide sulfurique, on traite le tout par l'alcool et on allume ce dernier : il brûle avec une *flamme verdâtre* quand le sel analysé est un BORATE.

Il est à remarquer que le borate de baryte étant notablement soluble dans l'eau, on ne retrouve l'acide borique ainsi qu'il vient d'être dit, que lorsqu'on a opéré le traitement par l'azotate de baryte alcalin (essai A), sur des liqueurs concentrées, ce qui d'ailleurs, a été recommandé plus haut.

1438. G. Quand on a constaté, lors de l'essai A, que la solution du sel alcalin à essayer, ne précipite pas par l'azotate de baryte alcalinisé, on ajoute à [SA] un léger *excès d'azotate d'argent*. S'il se fait un précipité, on procède à l'essai H ; dans le cas contraire on passe à l'essai J.

H. On observe la coloration du précipité donné avec [SA] par l'azotate d'argent en excès (essai G).

S'il est *noir*, il s'agit d'un SULFURE.

S'il est de *couleur claire*, blanc ou jaune, on

légère réaction acide, prend, quand on la sèche à 100°, une coloration rouge, qu'il ne faut pas confondre avec celle que donne, dans les mêmes conditions, l'acide chlorhydrique concentré.

Bromures. — [SA] est précipitée en blanc jaunâtre par l'azotate d'argent : le bromure formé est insoluble dans l'acide azotique, peu soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans le cyanure de potassium. Le sel sec, chauffé avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse pulvérisé, donne des vapeurs rouges de brome, qui ne bleuissent pas le papier encollé à l'amidon, préalablement mouillé.

Carbonates. — [SA] précipite le chlorure de calcium et le chlorure de baryum ; les précipités se dissolvent avec effervescence dans l'acide acétique ; celui de chaux, lavé à l'eau et calciné au rouge sur la lame de platine, donne de la chaux, qui, en présence de l'eau, bleuit énergiquement le tournesol rouge.

Chlorates. — Le sel sec, chauffé dans un tube à essais avec une trace d'oxyde de manganèse, dégage de l'oxygène rallumant une allumette en ignition. [SA], étant colorée en bleu clair par du sulfate d'indigo, puis acidulée par l'acide sulfurique dilué, et enfin additionnée goutte à goutte d'une solution de sulfite de soude, se décolore. [SA] étant colorée en bleu par de l'indigo, puis chauffée avec de l'acide chlorhydrique, se décolore. Une trace d'un chlorate colore en rouge vif la solution de brucine dans l'acide sulfurique concentré.

Chlorures. — [SA] donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, caillebotté, devenant violet puis noir à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, très soluble dans l'ammoniaque et dans le cyanure de potassium. [SA] précipite en blanc l'azotate de sous-oxyde de mercure. Le sel sec, chauffé avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique dans un très petit appareil distillatoire, donne des vapeurs rouges d'acide chloro-chromique, dont la solution aqueuse, neutralisée par l'ammoniaque, présente les caractères des chromates (voy. l'alinéa suivant).

Chromates. — [SA], additionnée d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude en excès et chauffée, devient verte ; elle donne dès lors, avec la potasse, un précipité vert, soluble à froid dans un excès de réactif ; la solution alcaline ainsi produite abandonne son oxyde de chrome à l'ébullition. Le sel sec donne, avec le borax, au chalumeau, la coloration caractéristique des sels de chrome (§ 1420).

Cyanures. — [SA], chauffée avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à décoloration, évaporée à siccité, puis reprise par l'eau et acidulée par l'acide chlorhydrique, donne avec le perchlorure de fer la coloration rouge caractéristique des sulfocyanates. [SA], additionnée d'un mélange ferroso-ferrique (sulfate ferreux et chlorure ferrique), puis de potasse jusqu'à forte alcalinité, et portée à l'ébullition, donne, lorsqu'on l'acidule par l'acide chlorhydrique dilué, un précipité de bleu de Prusse. Le sel sec, traité par

Ajouter à la solution concentrée de sel alcalin, de l'*azotate de baryte*, puis quelques gouttes d'*ammoniaque*, pour donner une faible réaction alcaline (A).

- Il se forme un précipité. Le séparer, l'égoutter, le traiter par l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau (B): le précipité est
  - insoluble. L'isoler, le laver à l'eau bouillante, l'égoutter (C) ; il est
    - jaune clair, s'agglomère
    - blanc, opaque, complète
    - gélatineux, translucide, pa
  - soluble. Ajouter à [LP] quelques gouttes d'*acide sulfurique* (D).
    - Il se produit un dégagement gazeux. Diriger le gaz dans de l'*eau de chaux* (D).
      - L'eau à [LP]
      - L'eau
    - Il ne se produit pas de dégagement gazeux. Ajouter à [SA] de l'*azotate d'argent* (E).
      - Il se ter à il se
      - Il se préci ou la ter à *faite* il se
      - Il ne s
- Il ne se forme pas de précipité. Ajouter à [SA] un *excès d'azotate d'argent* (G).
  - Il se forme un précipité
    - noir .....
    - blanc ou jaune. Le laiss l'isoler par décantation, l lir avec de l'*acide azotiq* (H) : il est
  - Il ne se forme pas de précipité. Évaporer [SA] fer le résidu au rouge, laisser refroidir, dis l'eau, aciduler par l'*acide azotique*, ajouter *d'argent* (J).

(1) Lorsque [LP] contient un sel formé par un métal terreux ou un métal proprement d

Remarques : [LP] veut dire liqueur primitive n'ayant subi aucun traitement, pas néce entre parenthèses se rtent aux alinéas contenant les opérations à exécuter (§ 143

réaction acide, prend, quand on la sèche à 100°, une coloration rouge, ne faut pas confondre avec celle que donne, dans les mêmes condi- l'acide chlorhydrique concentré.

MURES. — [SA] est précipitée en blanc jaunâtre par l'azotate d'argent : mure formé est insoluble dans l'acide azotique, peu soluble dans l'am- que, très soluble dans le cyanure de potassium. Le sel sec, chauffé avec cide sulfurique et du bioxyde de manganèse pulvérisé, donne des vapeurs s de brome, qui ne bleuissent pas le papier encollé à l'amidon, préala- nt mouillé.

BONATES. — [SA] précipite le chlorure de calcium et le chlorure de m ; les précipités se dissolvent avec effervescence dans l'acide acétique ; de chaux, lavé à l'eau et calciné au rouge sur la lame de platine, donne chaux, qui, en présence de l'eau, bleuit énergiquement le tournesol

ORATES. — Le sel sec, chauffé dans un tube à essais avec une trace le de manganèse, dégage de l'oxygène rallumant une allumette en igni- [SA], étant colorée en bleu clair par du sulfate d'indigo, puis acidulée cide sulfurique dilué, et enfin additionnée goutte à goutte d'une solu- e sulfite de soude, se décolore. [SA] étant colorée en bleu par de l'in- puis chauffée avec de l'acide chlorhydrique, se décolore. Une trace d'un te colore en rouge vif la solution de brucine dans l'acide sulfurique ntré.

ORURES. — [SA] donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, caille- devenant violet puis noir à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, oluble dans l'ammoniaque et dans le cyanure de potassium. [SA] préci- n blanc l'azotate de sous-oxyde de mercure. Le sel sec, chauffé avec du omate de potasse et de l'acide sulfurique dans un très petit appareil dis- ire, donne des vapeurs rouges d'acide chloro-chromique, dont la solu- aqueuse, neutralisée par l'ammoniaque, présente les caractères des nates (voy. l'alinéa suivant).

ROMATES. — [SA], additionnée d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude cès et chauffée, devient verte ; elle donne dès lors, avec la potasse, un pité vert, soluble à froid dans un excès de réactif ; la solution alcaline produite abandonne son oxyde de chrome à l'ébullition. Le sel sec e, avec le borax, au chalumeau, la coloration caractéristique des sels de ne (§ 1420).

ANURES. — [SA], chauffée avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, à décoloration, évaporée à siccité, puis reprise par l'eau et acidulée l'acide chlorhydrique, donne avec le perchlorure de fer la coloration e caractéristique des sulfocyanates. [SA], additionnée d'un mélange fer- ferrique (sulfate ferreux et chlorure ferrique), puis de potasse jusqu'à alcalinité, et portée à l'ébullition, donne, lorsqu'on l'acidule par l'acide hydrique dilué, un précipité de bleu de Prusse. Le sel sec, traité par

Ajouter à la SOLUTION CONCENTRÉE DE SEL ALCALIN, de l'*azotate de baryte*, puis quelques gouttes d'*ammoniaque*, pour donner une faible réaction alcaline (A).

- Il se forme UN PRÉCIPITÉ. Le séparer, l'égoutter, le traiter par l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau (B): le précipité est
  - INSOLUBLE. L'isoler, le laver à l'eau bouillante, l'égoutter (C) ; il est
    - JAUNE CLAIR, s'agglomère
    - BLANC, opaque, complèt
    - GÉLATINEUX, translucide, pa
  - SOLUBLE. Ajouter à [LP] quelques gouttes d'*acide sulfurique* (D).
    - Il se produit un DÉGAGEMENT GAZEUX. Diriger le gaz dans de l'*eau de chaux* (D).
      - L'eau à [LP]
      - L'eau
    - Il ne se produit PAS DE DÉGAGEMENT GAZEUX. Ajouter à [SA] de l'*azotate d'argent* (E).
      - Il se ter à il se
      - Il se PRÉCI OU JA ter à *fate d* il se
      - Il ne se
- Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Ajouter à [SA] un *excès d'azotate d'argent* (G).
  - NOIR .....
  - Il se forme UN PRÉCIPITÉ
    - BLANC OU JAUNE. Le laiss l'isoler par décantation, le lir avec de l'*acide azotiqu* (H) : il est
  - Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Évaporer [SA] fer le résidu au rouge, laisser refroidir, diss l'eau, aciduler par l'*acide azotique*, ajouter *d'argent* (J).

(1) Lorsque [LP] contient un sel formé par un métal terreux ou un métal proprement di

REMARQUES : [LP] veut dire liqueur primitive n'ayant subi aucun traitement, pas nécess entre parenthèses se rapportent aux alinéas contenant les opérations à exécuter (§ 102

BASE ALCALINE[1], DISSOUS DANS L'EAU.

RULE SANS RÉSIDU		**Hyposulfite.**
EXCÈS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré		**Sulfate.**
UN EXCÈS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE		**Silicate.**
Ajouter *nésie.*	Il se fait UN PRÉCIPITÉ	**Carbonate.**
	Il ne se fait PAS DE PRÉCIPITÉ	**Bicarbonate.**
BLÉE		**Sulfite.**
. Ajou- *b* (E) :	PRÉCIPITÉ JAUNE VIF	**Chromate.**
	PRÉCIPITÉ BLANC	**Arséniate.**
		Arsénite.
. Ver- un mé- *hydrate de sul- ésie* et agi-	Il se forme un PRÉCIPITÉ blanc, cristallin	**Phosphate.**
	Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. — [SA], additionnée d'*acide acétique* et de *chlorure de calcium*, donne un précipité	**Oxalate.**
	Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. — [SA], évaporée à sec, additionnée d'un peu d'*acide sulfurique*, puis d'*alcool*, donne un mélange brûlant avec une FLAMME VERTE	**Borate.**
		Fluorure.
		Sulfure.
		Cyanure.
uter à [SA] un peu de *sulfure de* quelques gouttes d'*eau de* laisser reposer (H). Le sulfure	INCOLORE	**Chlorure.**
	coloré en ROUGE BRUN	**Bromure.**
	coloré en VIOLET	**Iodure.**
PRÉCIPITÉ		**Chlorate.**
PAS DE Faire vec du *de fer*, ues mi-	Il ne se forme PAS DE PRÉCIPITÉ. Évaporer [LP] à sec, chauffer le résidu avec du *cuivre* et de l'*acide sulfurique* (K) : VAPEURS RUTILANTES	**Azotate.**
	Il se fait UN PRÉCIPITÉ ocreux. — Évaporer [LP] à sec, calciner, dans un tube à essais, le résidu mélangé d'*acide arsénieux* (K) : l'ODEUR REPOUSSANTE du cacodyle se manifeste	**Acétate.**
	Il se fait UN PRÉCIPITÉ ocreux. — Faire bouillir [SA] avec de l'*azotate d'argent* (K) : ARGENT RÉDUIT	**Formiate.**

alablement, pour transformer ce sel en sel alcalin (voy. ⁂ 1436).

calin (⁂ 1436). — [SA] veut dire solution du *sel à base alcaline*. — Les lettres pla

l'acide sulfurique très dilué, dégage des vapeurs d'acide cyanhydrique, doué d'une odeur d'amandes amères.

FLUORURES. — Le sel sec, réduit en poudre et mélangé dans une petite boîte de plomb (faite d'une feuille de plomb dont on a relevé les bords) avec de l'acide sulfurique concentré, de manière à former une bouillie claire, dégage de l'acide fluorhydrique; les vapeurs de celui-ci gravent une lame de verre, que l'on a recouverte de cire fondue, que l'on a mise à nu par quelques traits tracés avec une pointe métallique, et que l'on a laissée séjourner pendant une demi-heure sur la boîte de plomb, à la manière d'un couvercle (voy. § 176). Le sel desséché, chauffé doucement dans un tube à essais bien sec, avec du grès siliceux et de l'acide sulfurique concentré, dégage des fumées blanches et épaisses, dues au fluorure de silicium.

FORMIATES. — (Voy. § 1313.)

HYPOSULFITES. — [SA], versée à froid dans l'azotate d'argent, donne un précipité blanc, soluble dans un excès d'hyposulfite; la liqueur devient noire à l'ébullition. [SA] est colorée en violet rouge par le perchlorure de fer; la coloration disparaît peu à peu. [SA], acidulée par l'acide sulfurique, devient peu à peu laiteuse par dépôt de soufre, et dégage à chaud du gaz sulfureux. [SA] diluée, additionnée d'azotate de baryte, puis filtrée, ne se trouble pas par l'eau iodée, mais précipite par l'eau de chlore en donnant du sulfate de baryte.

IODURE. — [SA] précipite en jaune par l'azotate de plomb. Avec l'azotate d'argent, elle donne un précipité jaune clair, noircissant à la lumière, insoluble dans l'acide azotique, très peu soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans le cyanure de potassium. [SA], additionnée d'eau amidonnée, puis acidulée par l'acide sulfurique, se colore en bleu, à froid, sous l'action des corps tifs oxydants, tels que l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, les azotites, ou même l'eau de chlore; mais il ne faut pas oublier qu'un faible excès de chlore décolore l'iodure d'amidon bleu.

OXALATES. — [SA] précipite le chlorure de calcium en blanc; le précipité est insoluble dans l'acide acétique; lavé et calciné au rouge sur la lame de platine, il donne de la chaux qui, en présence de l'eau, bleuit énergiquement le tournesol rouge. [SA] donne, avec le chlorure du baryum, un précipité blanc, soluble dans l'acide azotique. Le sel sec, chauffé avec un excès d'acide sulfurique concentré, dégage un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique; le même sel sec, mélangé de bioxyde de manganèse en poudre, puis d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, dégage en abondance du gaz carbonique.

PHOSPHATES. — Le phosphate ammoniaco-magnésien, obtenu comme il a été dit (§ 1437, F), recueilli et lavé, étant dissous sur un verre de montre dans une goutte d'acide azotique, et la liqueur étant additionnée d'azotate d'argent, puis d'ammoniaque, et chauffée pour chasser l'excès de cette dernière, ne donne pas de coloration; l'arséniate ammoniaco-magnésien prend une coloration rouge-brique dans les mêmes circonstances. [SA] forme

tate d'argent un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique et dans noniaque. [SA], acidulée par l'acide azotique, précipite en jaune clair olybdate d'ammoniaque, en opérant dans une liqueur froide, et en blanc ate de bismuth, en opérant dans une liqueur bouillante.

ICATES. — Le précipité gélatineux, donné dans [SA] par l'acide chlorhy- e (§ 1437, C), devient tout à fait insoluble après dessiccation. Le sel sec, fé dans un tube à essais, avec de l'acide sulfurique concentré et du re de calcium, dégage du fluorure de silicium, fumant à l'air; ce gaz, par un petit tube dans quelques gouttes d'eau, y forme des flocons neux de silice. Un fragment de silicate, introduit dans une perle de sel osphore, y laisse un résidu de silice, conservant la forme du fragment, tant en suspension dans le sel de phosphore fondu.

FATES. — Le sel sec, mélangé de charbon en poudre, puis chauffé au feu duction du chalumeau, donne un sulfure; le produit, dissous dans l'eau, te tous les caractères des sulfures (voy. plus loin). [SA] forme avec te de plomb un précipité blanc, lourd, soluble dans l'acide chlorhy- e concentré et bouillant, ainsi que dans l'acétate d'ammoniaque.

FITES. — La solution diluée d'un sulfite, acidulée par l'acide chlorhy- e, ne précipite pas par le chlorure de baryum; après oxydation par de chlore ou l'eau de brome, elle donne un précipité de sulfate de e. Le sel sec, mélangé de charbon en poudre, puis chauffé au feu de ion du chalumeau, donne un résidu de sulfure; celui-ci, dissous dans présente tous les caractères des sulfures (voy. l'alinéa suivant). [SA] re le permanganate de potasse et réduit, à l'ébullition, le chlorure de re en précipitant du sous-chlorure blanc. [LP] diluée, additionnée te de baryte et filtrée, se trouble quand on l'additionne d'eau iodée.

FURES. — [SA], traitée par l'acide chlorhydrique, dégage de l'hydro- sulfuré dont l'odeur est caractéristique, et qui noircit un papier im- acétate de plomb. [SA] étant chauffée avec du cyanure de potassium, porée à sec, puis le résidu étant repris par l'eau, la liqueur, acidulée acide chlorhydrique, donne avec le perchlorure de fer la coloration -sang, caractéristique des sulfocyanates. [SA], après oxydation par régale, renferme de l'acide sulfurique (voy. plus haut).

1. SELS A ACIDES ORGANIQUES. — En dehors des acides organiques, es sels ne laissent pas de résidu charbonneux par la calcination et qui, cette raison, ont été rangés avec les acides minéraux, il en est plusieurs rencontrent fréquemment à l'état de sels; il semble utile de résumer urs principaux caractères.

NZOATES. — Chauffés avec de l'acide sulfurique, ils donnent des vapeurs rougissent le papier bleu de tournesol humide; ces vapeurs se con- ent, dans le tube à essais, en aiguilles cristallines, faciles à isoler quand père dans un petit appareil distillatoire, solubles dans l'éther. Les ben- s solubles ne sont pas précipités par l'azotate de baryte, ni par le chlorure

de calcium; ils le sont en blanc par l'acétate neutre de plomb, et en brun clair par le perchlorure de fer. Une solution aqueuse, saturée d'acide libre, acidulée par l'acide sulfurique, étant agitée avec de l'amalgame de sodium (§ 592), exhale, après quelques instants, l'odeur d'amandes amères de l'aldéhyde benzoïque.

Citrates. — Chauffés avec un excès d'acide sulfurique, les citrates ne se colorent que lentement en noir, mais dégagent de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique. Les citrates solubles, en solutions neutres et diluées, ne sont pas précipités à froid par le chlorure de calcium; la liqueur chauffée avec précaution se trouble, pour redevenir limpide par le refroidissement; le précipité formé cesse de se redissoudre à froid, si le mélange a été maintenu pendant quelque temps en ébullition. Le citrate de chaux ainsi précipité est insoluble dans la soude caustique, mais soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; en liqueurs alcalines, sa précipitation se fait immédiatement à froid. Le sulfate d'alumine ou le perchlorure de fer, additionnés d'un excès de citrate alcalin, ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Les citrates insolubles, traités par l'acide sulfurique, puis par l'alcool, cèdent de l'acide citrique à ce dernier.

Malates. — Chauffés fortement, les malates exhalent une odeur de sucre brûlé. Le sulfate d'alumine ou le perchlorure de fer, additionnés d'un excès de malate alcalin, ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Les malates ne sont précipités ni par l'eau de chaux, ni par le chlorure de calcium; du malate de chaux se sépare quand on ajoute de l'alcool au mélange. L'acétate de plomb donne avec les malates un précipité blanc, caillebotté, de malate de plomb, qui se convertit lentement en aiguilles nacrées quand on l'abandonne au sein de la liqueur. Le malate de plomb fond dans l'eau bouillante.

Tartrates. — Chauffés fortement, les tartrates exhalent une odeur de sucre brûlé. Le sulfate d'alumine ou le perchlorure de fer additionnés d'un excès de tartrate alcalin, ne sont pas précipités par l'ammoniaque. Les tartrates neutres sont précipités par le chlorure de calcium et par l'eau de chaux; le précipité est soluble dans la potasse froide, mais se sépare gélatineux par l'action de la chaleur, pour se redissoudre en refroidissant; la présence du chlorhydrate d'ammoniaque empêche notablement la précipitation du tartrate de chaux. Les tartrates donnent avec l'acétate de plomb un précipité blanc cristallin. En ajoutant à un tartrate du chlorure de potassium, puis de l'acide acétique et en agitant, il se précipite du tartrate acide de potasse, cristallin.

II. — DÉTERMINATION DES ACIDES DANS UN MÉLANGE DE PLUSIEURS SELS

1442. La détermination des acides mélangés présente plus de difficultés que celle des bases mélangées. Les recommandations générales, faites à propos de la recherche des bases mélangées (§ 1422), sont applicables dans le cas actuel. On doit y ajouter celle d'opérer en liqueurs aussi concentrées que

ble, les séparations des acides étant souvent fondées sur la formation de pités dont l'insolubilité n'est pas complète.

marche à suivre ne diffère pas sensiblement, du moins quant au prin- de celle qui vient d'être indiquée pour reconnaître l'acide d'un sel isolé. s sels sont préalablement transformés en sels alcalins par un traite- au carbonate de soude (§ 1436) et leur solution est ensuite concentrée vaporation. Nous continuerons à distinguer la liqueur primitive [LP], t pas subi ce traitement au carbonate de soude, de la solution de sels s [SA] qu'elle fournit.

43. Marche a suivre. — A. On ajoute à une faible quantité A] concentrée, d'abord de l'*azotate de baryte*, puis quelques es d'*ammoniaque*, de manière à donner une faible réaction ne. S'il ne se forme pas de précipité, on passe à l'essai E. e forme un précipité, on opère de même sur une plus grande tité de [SA], on isole le précipité par filtration, et on le lave le moins possible d'eau froide. La filtration et le lavage à la pe, en se servant d'un filtre sans plis, reposant sur un cône atine (§ 354), présentent ici des avantages considérables, tant int de vue de la rapidité de l'opération, que du volume ex- ment réduit du liquide avec lequel ils permettent de laver. que soit le mode opératoire adopté, on obtient *un précipité* on soumet à l'essai B, et *une liqueur* à laquelle on applique itement E.

Acides qui sont précipités par l'azotate de baryte alcalin. précipité formé dans l'essai A contient tous les acides dont ls de baryte sont insolubles dans l'eau. Après lavage avec eu d'eau froide, on en traite une faible partie par de l'*acide hydrique étendu* de son volume d'eau. S'il ne se dissout pas lètement, s'il laisse un *résidu insoluble*, on pratique sur même résidu le traitement B*a*. Si, sous l'action de l'acide hydrique, il se dégage un gaz, autrement dit s'il y a effer- nce, on fait sur [SA] ou sur [LP] les essais indiqués en C. n, le même précipité provenant de A peut être dû à des es, qui ne fournissent aucune des deux réactions précédentes, u'il est nécessaire de rechercher en appliquant la marche quée en D à la liqueur qui provient de l'action de l'acide rhydrique sur le précipité barytique.

a. Si le précipité provenant de l'essai A laisse un résidu luble dans l'acide chlorhydrique (B), on isole ce résidu en

évaporant à siccité le mélange du précipité avec l'acide chlorhydrique, et en reprenant la matière sèche par l'eau bouillante. La liqueur obtenue sera mise de côté pour servir à l'essai D. La dessiccation ayant rendu l'acide silicique complètement insoluble, ce corps, s'il existe dans la substance analysée, reste tout entier dans le résidu. On lave ce dernier, on le recueille sur un filtre, on le sèche, et on en chauffe une parcelle sur une lame de platine : s'il est entièrement volatil et brûle en donnant du gaz sulfureux, il est formé exclusivement par du *soufre*. Celui-ci provient d'un HYPOSULFITE. Toutefois la remarque faite plus haut à propos du dépôt de soufre donné de même par les polysulfures (§ 1437, C) est applicable ici. S'il reste une cendre lors de la calcination sur la lame de platine, on pulvérise le résidu insoluble qui l'a fournie et on le fait macérer pendant quelques instants avec du *sulfure de carbone* dans un tube à essais; on verse le tout sur un filtre, et on évapore la solution sulfocarbonique, en évitant les accidents que peut occasionner la combustion des vapeurs. Quand la liqueur laisse un résidu de *soufre*, celui-ci dénonce, comme on vient de le dire, la présence d'un HYPOSULFITE.

B*b*. Que le résidu renferme ou non du soufre, on recueille la matière insoluble dans le sulfure de carbone, on la chauffe au rouge sombre sur la lame de platine, pour volatiliser le soufre insoluble qu'elle retient, on la mélange avec son poids de *carbonate de soude* sec et on porte le tout au rouge, sur le charbon, dans la flamme de réduction du chalumeau. Après refroidissement, on dissout dans l'eau, on acidule avec précaution par l'acide chlorhydrique et on filtre. Quand une partie de la liqueur *précipite* en noir par l'*acétate de plomb*, un SULFATE existe dans la matière analysée; il a été transformé en sulfure. Une autre partie de la liqueur, étant évaporée à sec, donne un *résidu insoluble* de silice, quand il s'y trouve un SILICATE.

1444. C. Quand, lors de l'essai B, il s'est produit une effervescence par l'action de l'acide chlorhydrique sur le précipité des sels de baryte insolubles, provenant de l'essai A, on traite [LP], dans un très petit ballon ou dans un tube à essais, par de l'*acide sulfurique* étendu de son poids d'eau, en portant la température du mélange jusqu'au voisinage de l'ébullition, mais sans produire

-ci ; on a préalablement muni l'orifice du tube ou du ballon bouchon traversé d'un tube à gaz coudé, dont on fait plon- orifice libre dans de l'*eau de chaux*. Le gaz dégagé *trouble* de chaux, lorsqu'il existe un CARBONATE dans le mélange.
utre part, on ajoute à [SA], préalablement étendue de 4 ou mes d'eau, de l'*azotate de baryte* en excès, on filtre s'il produit un précipité, et on ajoute à la liqueur limpide de *iodée :* il se fait un *précipité blanc* de sulfate de baryte la substance renferme un SULFITE.

5. D. Dans le traitement B*a*, après évaporation à siccité du ge obtenu en traitant par l'acide chlorhydrique le précipité que provenant de l'essai A, on a repris par l'eau et filtré. queur obtenue est additionnée d'*acide sulfurique dilué*, à ce que ce réactif cesse de produire un précipité de sulfate ryte, et filtrée de nouveau. On en neutralise une petite par l'*ammoniaque*, puis on l'additionne d'un mélange, l'avance et limpide, de *sulfate de magnésie*, de *chlorhydrate moniaque* et d'*ammoniaque*. Si, par l'agitation, il se fait *écipité*, on produit celui-ci sur une plus grande quantité queur, et, quand sa formation est terminée, on le lave à l'eau niacale et on le soumet au traitement D*a*. Quant à la *liqueur* en sépare, on la soumet au traitement D*b*. On passe au traitement D*b* sur la *liqueur* débarrassée de baryte par on d'acide sulfurique dilué et filtration, lorsque cette liqueur écipite pas par la mixture magnésienne-ammoniacale.

Le précipité ammoniaco-magnésien obtenu en D, ayant été l'eau ammoniacale, on le dissout sur le filtre dans l'*acide ydrique* étendu, on porte la solution *à l'ébullition*, puis on passer un courant d'*hydrogène sulfuré*, jusqu'à saturation ud. Il se forme un précipité jaune, quand le mélange ren- un ARSÉNIATE. Si le précipité précédent s'est formé, on la liqueur, et, qu'il y ait eu ou non précipitation, on la rend hement alcaline par l'*ammoniaque*, puis on agite : il se pro- un précipité blanc, cristallin, quand le mélange contient un SPHATE.

b. La liqueur qui, lors du traitement D, n'a pas précipité la mixture magnésienne-ammoniacale, ou celle qui, lors du

même traitement, a été séparée par filtration du précipité ammoniaco-magnésien, est soumise à plusieurs essais successifs. Il est nécessaire d'attendre un certain temps avant de la filtrer, le dépôt du phosphate et de l'arséniate étant lent ; si l'on opère trop vite, les acides correspondants restent partiellement dans la liqueur et troublent la suite des opérations. On doit constater, avant de poursuivre l'analyse, que la liqueur limpide ne se trouble plus par l'agitation.

Une première partie, acidulée par l'*acide chlorhydrique*, est saturée d'*hydrogène sulfuré*. Il se forme un *précipité jaune* de sulfure d'arsenic quand un ARSÉNITE existe dans le mélange. S'il en est ainsi, on filtre pour enlever le précipité de la liqueur, on porte cette dernière à l'ébullition, on ajoute d'abord un excès d'acétate de soude, qui neutralise l'acide minéral en chargeant la solution d'acide acétique, puis du chlorure de calcium : il se forme un *précipité blanc* quand on a affaire à un OXALATE. La recherche de l'acide oxalique est effectuée directement sur la liqueur provenant du traitement D, quand l'hydrogène sulfuré ne précipite pas cette liqueur.

Une deuxième partie est additionnée d'un peu d'*alcool*, acidulée par l'*acide azotique*, et portée à l'ébullition ; l'alcool réduit ainsi l'acide chromique s'il en existe. Après refroidissement, on ajoute de l'ammoniaque en excès ; il se forme un *précipité verdâtre* dans le cas de la présence d'un CHROMATE. On filtre, on acidule la liqueur par l'*acide sulfurique*, on évapore jusqu'à siccité, on reprend le résidu par l'*alcool*, on décante celui-ci et on l'enflamme dans un endroit obscur : la *flamme est colorée en vert* quand la substance analysée contient un BORATE.

Une troisième partie (ou même [LP]) est évaporée à sec, pulvérisée, puis traitée à froid, dans un petit creuset de platine ou sur une feuille de plomb dont on a relevé les bords pour la façonner en capsule, par l'*acide sulfurique concentré*, pris en quantité convenable pour former une bouillie claire : la présence d'un FLUORURE se trouve décelée s'il se dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique ; celles-ci *gravent* les traits tracés avec une pointe sur une *lame de verre* recouverte de cire, lorsqu'on laisse celle-ci séjourner sur le creuset ou sur la boîte de plomb, à la manière d'un couvercle, pendant une demi-heure.

446. Acides qui ne sont pas précipités par l'azotate de baryte dilué, mais qui le sont par l'azotate d'argent. — E. La liqueur provenant de l'essai A et contenant les acides dont les sels de baryte sont solubles dans l'eau, reste à examiner. On en prélève une petite partie, on la neutralise par l'*acide azotique*, puis l'additionne d'*azotate d'argent en excès*. S'il se forme un précipité, on produit celui-ci sur une plus forte quantité de matière, en ayant soin d'employer un excès notable de sel d'argent, puis filtre : le précipité lavé est soumis à l'essai E*a*, tandis que la solution dont on le sépare est soumise à l'essai F.

. On lave à l'eau bouillante le précipité argentique provenant de l'essai E, on le place dans un tube à essais ou dans un très petit ballon, avec un peu d'*acide sulfurique étendu* de trois ou quatre fois son poids d'eau, et on dispose à l'orifice du vase un bouchon que traverse un tube coudé. On projette dans le mélange quelques petites lamelles de *zinc* métallique et on chauffe doucement jusqu'à l'ébullition. Si les *vapeurs* qui se dégagent *noircissent* un papier imbibé d'*acétate de plomb*, la présence d'un SULFURE se trouve démontrée. On dirige ces mêmes vapeurs au moyen du tube coudé, dans de l'eau contenant une petite quantité de *potasse;* la liqueur potassique obtenue, étant ensuite additionnée de *sulfhydrate d'ammoniaque*, évaporée doucement à siccité, puis reprise par l'eau, et enfin acidulée par l'*acide chlorhydrique*, donne avec le *perchlorure de fer* la coloration rouge de sang, caractéristique des sulfocyanates, s'il existe un SULFURE dans le mélange analysé. Pendant ces expériences, on a soin de ne pas insister sur l'ébullition, et de ne distiller qu'une très petite partie du liquide contenu dans le ballon ou le tube à essais.

5. Le produit resté dans le ballon avec du zinc en excès, après le traitement précédent, est additionné d'eau et versé sur un filtre. Le liquide limpide est soumis aux essais suivants :

Une portion est, après concentration, additionnée d'*acide sulfurique* et de *bichromate de potasse*, puis portée à l'ébullition, dans un tube à essais fermé par un bouchon que traverse un tube à dégagement coudé. L'orifice libre de ce dernier tube étant plongé dans de l'*eau ammoniacale*, celle-ci se *colore en jaune* si l'acide chloro-chromique entraîné avec les vapeurs qui se dégagent, quand il existe un CHLORURE.

Une autre portion est additionnée d'une ou deux gouttes d'*acide sulfurique étendu*, puis d'*empois d'amidon*, et enfin d'*acide azotique chargé de vapeurs nitreuses*. Si la masse se *colore en bleu*, on a décelé la présence d'un IODURE. On ajoute alors goutte à goutte de l'*eau de chlore*, d'abord jusqu'à décoloration du mélange, puis une très petite quantité en plus, et on agite le tout avec du *sulfure de carbone;* celui-ci *se colore en brun* quand il existe un BROMURE dans la matière analysée. L'emploi du chlore exige les précautions indiquées, un excès, même faible, de ce réactif dissimulant la présence du brome.

Lorsque la réaction de l'iode a été négative, on ajoute directement l'eau de chlore à une troisième portion de la liqueur, et on agite avec du *sulfure de carbone*, qui se colore en brun dans le cas de l'existence d'un BROMURE.

1447. *Acides qui ne sont précipités ni par l'azotate de baryte alcalin, ni par l'azotate d'argent.* — F. La solution, séparée dans l'essai E du précipité argentique, ou la liqueur précédente (1) lorsque celle-ci n'a pas fourni de précipité par l'azotate d'argent, contiennent les acides dont les sels de baryte et d'argent sont solubles dans l'eau. On l'additionne de *carbonate de soude*, jusqu'à ce que ce réactif cesse d'y produire un précipité, on filtre pour séparer l'argent et la baryte, ajoutés antérieurement comme réactifs et devenus insolubles, puis on évapore la liqueur limpide afin de la concentrer.

C'est sur la liqueur ainsi traitée que seront faits ensuite les essais F*a* et F*b*.

Fa. On en prélève une petite quantité que l'on continue à évaporer jusqu'à siccité; on porte au rouge le sel sec, dans un creuset de porcelaine, et, après refroidissement, on le reprend par l'eau : la solution obtenue, acidulée par l'*acide azotique* et additionnée d'*azotate d'argent*, donne un *précipité blanc*, caillebotté, quand [LP] renferme un CHLORATE; ce dernier a été changé en chlorure par la calcination.

F*b*. Une deuxième quantité de la liqueur obtenue dans l'essai F est neutralisée exactement par l'*acide azotique*, puis additionnée de *perchlorure de fer*, et maintenue en ébullition pendant quel-

minutes. S'il se fait un *précipité ocreux*, il est attribuable acétates et à des formiates.

évapore à sec une troisième prise d'essai de la même ur, on mélange le résidu pulvérisé avec son poids d'*acide ieux* également pulvérisé, et on chauffe le tout jusqu'au e sombre, dans le fond d'un tube à essais : le dégagement de rs présentant l'*odeur repoussante* et caractéristique *du yle*, dénonce la présence d'un ACÉTATE. Il est nécessaire de s opérer la recherche des acétates sur un liquide que l'on t neutralisé par l'acide acétique, après le traitement au car- e de soude, lors de la transformation en sel alcalin (§ 1436). répare au besoin un liquide semblable, mais dont la neutra- on est opérée par l'acide azotique ; on en élimine ensuite les s précipitables par l'azotate de baryte et par l'azotate d'ar-

e quatrième portion de la même liqueur, étant acidulée aiblement par l'*acide azotique*, additionnée d'*azotate d'ar-* et chauffée, le mélange, d'abord limpide, ne tarde pas à se oler et à donner un dépôt noir d'*argent réduit*, lorsqu'elle ent un FORMIATE.

. La liqueur employée dans les essais F*a* et F*b* renferme otates qui pouvaient exister dans le mélange primitif. Tou- ces sels ne peuvent y être recherchés, de l'acide azotique ou combiné ayant été introduit au cours des traitements ieurs. Il est donc nécessaire de rechercher les azotates en nt directement sur [LP]. A cet effet, on évapore [LP] jus- siccité, on mélange, dans un tube à essais, le sel sec avec de *le sulfurique concentré*, en ajoutant quelques fragments de ure de *cuivre*, et on chauffe doucement : il se dégage des *urs rutilantes* quand le mélange renferme un AZOTATE.

8. RÉSUMÉ. — Le tableau suivant (pages 374 et 375) résume la méthode ient d'être exposée, et qui s'applique à la recherche des acides dans les nges de sels.

Ajouter à la SOLUTION CONCENTRÉE DES SELS ALCALINS, de l'*azotate de baryte*, puis quelques gouttes d'*ammoniaque* pour donner une faible réaction alcaline (A). Il se forme

un PRÉCIPITÉ. Le laver avec fort peu d'eau froide, le traiter par l'*acide chlorhydrique étendu* de son volume d'eau (B). On obtient

un RÉSIDU insoluble. L'isoler en épuisant par l'eau le mélange acide évaporé à sec, le laver, le sécher, le traiter par le *sulfure de carbone* (Ba). On obtient

une SOLUTI… donnant d…

un RÉSIDU in… mélanger a… chauffer a… par l'eau, a… filtrer (Bb).

un DÉGAGEMENT GAZEUX. …

une LIQUEUR. La préparer pure en épuisant par l'eau le mélange évaporé à sec, et en filtrant pour séparer le résidu ci-dessus. La porter à l'ébullition, ajouter un excès d'*acide sulfurique dilué*, filtrer, neutraliser par l'*ammoniaque*, ajouter un mélange limpide de *sulfate de magnésie*, de *chlorhydrate d'ammoniaque* et d'*ammoniaque*, agiter (D): il se forme

un PRÉCIPITÉ… le dissoud… hydrique ét… par l'hydr…

une LIQUEUR…

une LIQUEUR. La neutraliser par l'*acide azotique*, ajouter un *excès d'azotate d'argent* (E). On obtient

un PRÉCIPITÉ. Le laver à l'eau bouillante, le traiter par le *zinc* et l'*acide sulfurique dilué*, faire bouillir (Ea). On obtient

des VAPEUR…

un RÉSID… Ajouter u… et filtrer (…

une LIQUEUR. Ajouter du *carbonate de soude* jusqu'à précipitation complète, filtrer et concentrer la liqueur (F).

Evaporer … aciduler …

Neutraliser … une 2e p… liqueur … *azotique*, … *perchlorur*… faire bou… quelques … On obtien…

(1) Lorsque [LP] contient des métaux terreux ou des métaux proprement dits, ce…

veut dire liqueur primitive n'ayant subi aucun traitement. …

entre parenthèses se rapportent aux alinéas contenant les …

PLUSIEURS SELS A BASES ALCALINES[1], DISSOUS DANS L'EAU.

laisse un RÉSIDU DE SOUFRE, jaune, volatil, COMBUSTIBLE en	**Hyposulfite.**
ouge, le *oude*, le reprendre *ydrique*, donne par l'*acétate de plomb* un PRÉCIPITÉ NOIR.	**Sulfate.**
étant évaporée à sec et le résidu repris par l'eau, il reste un RÉSIDU DE SILICE.....	**Silicate.**
ar l'*acide sulfurique;* diriger le gaz dégagé dans de l'*eau* : l'eau de chaux se TROUBLE.....	**Carbonate.**
étendue d'eau un excès d'*azotate de baryte*, filtrer s'il est jouter de l'*eau iodée* (C) : il se fait un PRÉCIPITÉ BLANC....	**Sulfite.**
oniacale, *ide chlor-* r à chaud e fait un PRÉCIPITÉ JAUNE	**Arséniate.**
une LIQUEUR. La filtrer, l'alcaliniser par l'*ammoniaque*, agiter (D*a*) : PRÉCIPITÉ BLANC CRISTALLIN	**Phosphate.**
e 1re par- *chlorhy-* rer par *sulfuré* ient un PRÉCIPITÉ JAUNE.....	**Arsénite.**
une LIQUEUR. La faire bouillir, ajouter un excès d'*acétate de soude*, puis de *chlorure de calcium* (D*b*) : PRÉCIPITÉ BLANC	**Oxalate.**
r une 2e *l*, acidu- *de azo-* bouillir, dir, ajou- *d'ammo-* n obtient un PRÉCIPITÉ VERDATRE.....	**Chromate.**
une LIQUEUR. L'aciduler par l'*acide sulfurique*, évaporer à sec, reprendre par l'*alcool*, décanter celui-ci, l'enflammer (D*b*) : la FLAMME est COLORÉE EN VERT.....	**Borate.**
sec une 3e partie, pulvériser le résidu, le traiter par l'*acide ncentré* (D*b*) : VAPEURS CORRODANT LE VERRE.....	**Fluorure.**
papier imbibé d'*acétate de plomb* (E*a*) : le papier est NOIRCI.	**Sulfure.**
lans la *potasse diluée*, ajouter du *sulfhydrate d'ammoniaque*, ec, reprendre par l'eau, aciduler par l'*acide chlorhydrique*, *rchlorure de fer* (E*a*) : COLORATION ROUGE-SANG.....	**Cyanure.**
re partie du liquide clair avec de l'*acide sulfurique* et du *e potasse;* absorber dans de l'*eau ammoniacale* les vapeurs l'eau ammoniacale est COLORÉE EN JAUNE.....	**Chlorure.**
Il se produit une COLORATION BLEUE, qui dénonce un.....	**Iodure.**
2e partie *l'empois* is de l'*a-* *chargé utilantes* Dans ce cas ajouter goutte à goutte de l'*eau de chlore* au mélange bleu, jusqu'à décoloration, puis un petit excès en plus. Agiter avec du *sulfure de carbone* (E*b*) : celui-ci prend une COLORATION BRUNE.....	**Bromure.**
Il ne se produit PAS DE COLORATION BLEUE. Ajouter au liquide un peu d'*eau de chlore* et du *sulfure de carbone*, agiter (E*b*) : le sulfure est COLORÉ EN BRUN.....	**Bromure.**
tte liqueur, chauffer au rouge le résidu, reprendre par l'eau, er de l'*azotate d'argent* (F*a*) : PRÉCIPITÉ BLANC.....	**Chlorate.**
Évaporer à sec une 3e partie de la liqueur précédente (F), calciner, dans un tube à essais, le résidu mélangé d'anhydride arsénieux (F*b*) : ODEUR DE CACODYLE.....	**Acétate.**
OCREUX. Aciduler très faiblement une 4e partie de la liqueur précédente (F) par l'*acide azotique*, ajouter de l'AZOTATE D'ARGENT, faire bouillir (F*b*) : PRÉCIPITÉ NOIR d'argent réduit.....	**Formiate.**
ui contient les azotates. L'abandonner pour rechercher ces ctement sur [LP] évaporée à siccité : chauffer le sel sec, à essais, avec de l'*acide sulfurique concentré* et de la tour- e (Fc) : VAPEURS RUTILANTES.....	**Azotate.**

préalablement, pour changer les sels de ces métaux en sels alcalins (voy. § 1436).

en sels alcalins (§ 1436 et § 1442). — [SA] veut dire *solution des sels alcali* t § 1447). — Les *vérifications à faire* se trouvent au § 1449 et au § 1440.

1450. Les réactions caractéristiques des
taux sont le plus souvent masquées par les ma
quelles ces éléments se trouvent mélangés. C
que les sucres, l'acide tartrique, la glycérine
empêchent les sels de cuivre d'être précipi
faits de ce genre jouent un rôle importan
toxicologiques ; les poisons se trouvent alo
ments, à des liquides de l'économie, à des d
et leur détermination, qui, en toute autre c
rait un problème d'analyse qualitative de
des précautions spéciales. Parfois, en se ba
sur la solubilité des substances toxiques,
ces dernières des mélanges dans lesquels e
il n'en est pas toujours ainsi. Lorsqu'une
n'est pas possible, au lieu d'étudier l'actio
les matières organiques en présence desq
puis d'en tenir compte dans l'appréciation d
aussi délicat que dangereux, on préfère
ces matières et rechercher ensuite les élém
résidu laissé par leur destruction.

Les méthodes de destruction usitées dans
breuses, chacune d'elles n'étant applicabl
Nous ferons connaître les plus important
lorsque nous nous occuperons de la recher
en particulier, celle qui doit être préférée

même fortement humide, on commence par évaporer l'eau il contient, en le chauffant dans une capsule de porcelaine, soit étuve (§ 127), soit au bain-marie (§ 116). Après dessiccation sque complète, on transvase le résidu dans une seconde cap- de porcelaine plus petite, et on chauffe ensuite dans le coffret fourneau à moufle (§ 76 et § 94), en ayant soin de ne faire venir en commençant qu'une chaleur modérée. La matière nique subit d'abord une décomposition pyrogénée et dégage az combustibles, puis elle se carbonise. On pousse alors la le vers les parties rouges du coffret, afin de provoquer la ustion du charbon. Il est important de ne pas chauffer plus ment qu'il n'est indispensable, et surtout de ne pas élever la érature au point de fondre les cendres : celles-ci forme- t à la surface du charbon non brûlé un vernis vitreux, qui rait fort pénible la fin de l'incinération. Cette condition est ois délicate à réaliser, principalement lorsque la matière nit des cendres très alcalines et, par suite, très fusibles. leurs, plus on opère la combustion à une température éle- plus on augmente le nombre des éléments volatilisables dans onditions de l'expérience.

uand on éprouve quelque difficulté à brûler les dernières traces harbon, on peut abréger beaucoup l'opération en laissant idir la capsule, en arrosant le résidu de quelques gouttes de azotique et en chauffant de nouveau. Non seulement l'acide que agit en fournissant de l'oxygène, mais de plus il fait subir cendres une transformation, et détruit ainsi le revêtement les constituaient à la surface du charbon ; celui-ci devient ors accessible à l'oxygène de l'air et brûle aisément. Tou- s cette addition d'acide, qui présente parfois l'inconvénient ire fuser la matière, n'est jamais indispensable quand on a soin de ménager la température à l'origine.

peut encore chauffer directement la capsule de porce- sur un bec de gaz; il est alors un peu plus difficile de r, d'une part la température, ce qui rend l'opération ate, et d'autre part l'afflux de l'air, ce qui la rend plus

52. Destruction par l'acide sulfurique. — Ce procédé Flandin et Danger) est basé sur l'action énergique exercée

sur les matières organiques par l'acide sulfurique concentr chaud.

Si la matière à analyser est en solution aqueuse, on évapo liquide au bain-marie; si elle est solide ou organisée, on la d en menus fragments avec des ciseaux. On place le produit une capsule de porcelaine avec un tiers de son poids d'acide furique concentré, dont la pureté a été vérifiée. On chauffe à peu, en agitant le mélange avec une baguette de verre opérant sous une cheminée à tirage bien établi. Le mélange cit, les matières organisées se désagrègent, et des produits g se dégagent, en donnant lieu à la formation d'une mousse dante. On a soin de diviser constamment avec la bague masse qui s'agglomère. Finalement, la température continu s'élever, le produit devient pâteux, et des vapeurs blanch épaisses d'acide sulfurique se dégagent, entraînant du gaz reux et des vapeurs organiques fortement odorantes. On nue à chauffer modérément, jusqu'à ce que le *charbon rique* obtenu cesse de dégager des vapeurs abondantes d' sulfurique.

Divers poisons volatils peuvent être entraînés dans l' sphère pendant la carbonisation sulfurique. C'est ainsi qu'e sence des chlorures, qui se rencontrent dans beaucoup de et de liquides de l'organisme, l'arsenic est volatilisé à l'ét chlorure d'arsenic. Il faut alors opérer dans un appareil distill (fig. 141, § 225) dont on chauffe la cornue au bain de sabl mousse abondante qui se forme rend alors difficile la condui l'opération; elle oblige à se servir d'une cornue de dimen relativement considérables.

Dans tous les cas, on doit chauffer jusqu'à production masse noire, sèche et friable. Le traitement à faire subir au bon sulfurique, pour extraire les toxiques que celui-ci peut fermer, varie avec la nature de ces toxiques. Nous l'indiqu à propos de la recherche de chacun de ces derniers.

1453. Destruction par le chlore. — En présence de l'e *chlore libre* décompose la plupart des matières d'origine an ou végétale.

On se contente parfois de délayer dans de l'eau les matiè analyser, après les avoir divisées finement, et de faire passer

longtemps un courant de chlore gazeux dans le mélange acquelain). La masse prend finalement l'aspect du lait caillé ; bandonne à elle-même, dans un flacon bouché en verre, pen- vingt-quatre heures, puis on la verse sur un carré de linge 334), et on lave à l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique idu resté sur le filtre. On traite ensuite les liqueurs pour tériser les éléments qu'elles renferment.

ajoutant au mélange à soumettre à l'action du chlore une ne proportion de potasse caustique pure, on accélère beau- la destruction de la matière organique. Dans ce cas, l'agent st surtout l'oxygène mis en liberté dans l'action du chlore xyde alcalin qui se change en chlorure.

54. Mais de tous les modes d'application du chlore à la des- on des matières organiques, le plus usité et le plus avan- x consiste à faire intervenir le *chlore naissant*, que dégage le chlorhydrique en réagissant sur le chlorate de potasse :

$$KO,ClO^5 + 6\,HCl = KCl + 3\,H^2O^2 + 6\,Cl.$$

procédé, dû à Duflos, a reçu d'assez nombreux perfection- ents. Il consiste à placer, dans une capsule de porcelaine ans un ballon de verre, la matière à analyser préalablement sée, avec son poids d'acide chlorhydrique (D = 1,12) et une ntité d'eau distillée, au moins égale à celle de l'acide, mais sante dans tous les cas pour former une bouillie claire. hauffe le vase au bain-marie et on projette dans le mélange d quelques cristaux de chlorate de potasse. Le chlore se dé- lentement et réagit. On renouvelle de temps en temps les tions de chlorate, par quantités ne dépassant pas 2 grammes chacune ; on voit peu à peu le mélange devenir jaune clair, endre de la fluidité en même temps que de l'homogénéité. d une addition du sel oxydant ne colore plus notablement la e, on ajoute encore quelques cristaux de chlorate et on donne le produit à lui-même pendant une demi-heure. Une n lente du réactif est indispensable pour éviter l'emploi d'une forte quantité de chlorate ; celui-ci introduit rapidement gerait inutilement le produit de chlorure, et ferait dégager lore gazeux avant que celui-ci ait pu réagir. Il est également

indispensable de ne pas dépasser la température du b
pour éviter l'expulsion du chlore mis en liberté, et a
diminuer la formation d'une mousse gênante, qui abon
avec certaines matières. L'action ayant été bien conduit
obtenir un liquide jaune-paille; s'il conserve parfois un
tion jaune plus foncée, celle-ci disparaît par addition
d'acide chlorhydrique. Quand au contraire il se fonce p
après 15 ou 20 minutes de repos, la destruction n'est
plète; il faut de nouveau chauffer et ajouter du chlorate.

On termine en chassant le chlore en excès. A cet effet,
le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes; on
core y faire passer à froid un courant prolongé de gaz ca
ou d'air. La masse étant enfin versée sur un filtre mouillé,
retient les corps gras et certains débris de tissus, ainsi
chlorures métalliques insolubles; on lave le résidu à l'e
lante et on le met de côté pour être examiné à part, ta
les liqueurs, qui contiennent les autres éléments minéra
soumises à l'analyse. Il est indispensable de ne pas perdr
que ces liqueurs retiennent encore de la matière organiq
un état tel qu'elle peut encore intervenir, mais rareme
les réactions.

Quand on fait intervenir ainsi le chlore, l'étain et l'a
peuvent être transformés en chlorures volatils; lorsqu'il
les rechercher, on opère dans un appareil distillatoire, af
cueillir les liquides condensés. La même observation e
cable à l'arsenic, bien que cet élément se trouve surtout
en acide arsénique et ne fournisse que des traces de c
encore ce dernier corps ne peut-il se produire que lo
espace trop les additions de chlorate et qu'on porte à l'éb

II. — RECHERCHE DES MÉTALLOÏDES ET DE LEURS COMPOS

1455. ACIDE AZOTIQUE. — L'acide azotique est un toxique puissa
truit les tissus animaux.

Tout d'abord et d'une manière générale, la présence des acides
soit dans des tissus organisés, soit dans des liquides de l'organisme,
core dans des aliments, se reconnaît facilement à l'action énergique
par ces substances sur la matière colorante du tournesol; celle-ci
teinte *pelure d'oignon*, caractéristique des acides forts.

En outre, s'il s'agit de tissus organisés d'origine animale, l'acide

ux une action spéciale, qui dénonce sa présence dès le premier
outefois l'acide n'est pas intervenu dans un trop grand état de dilu-
sus animaux prennent à son contact une coloration jaune clair,
is font virer au jaune vif.
r l'acide et le caractériser directement, on traite les matières par
et on broie le mélange dans un mortier avec du carbonate de
l'acide forme de l'azotate de chaux. On évapore à sec, au bain-
une capsule de porcelaine, et on épuise le résidu par de l'alcool
es. Ce véhicule dissout l'azotate de chaux. On filtre et on distille
141, § 225), en chauffant au bain-marie. Le résidu doit présenter
ctères des azotates (§ 1440) : il fuse sur les charbons ; il dégage
rutilantes quand on le chauffe avec de la tournure de cuivre et
ılfurique concentré ; il colore en rose l'acide sulfurique chargé
rreux, etc. Ce résidu, mélangé avec une trace de brucine, puis
e goutte d'acide sulfurique, prend une coloration rouge très

DE SULFURIQUE. — L'acide sulfurique, comme les autres acides
st tout d'abord dénoncé par la réaction énergique qu'il exerce
sol. En outre, lorsqu'il a agi à l'état de concentration, la propriété
e de charbonner les substances organiques et de détruire les
ux, en formant une masse noire et pâteuse, donne des caractères
aident beaucoup à le faire reconnaître.
herche en épuisant les matières par l'eau tiède, filtrant la li-
aporant au bain-marie, jusqu'en consistance de sirop. Le résidu
r les réactions caractéristiques de l'acide sulfurique (§ 1440) : il
'azotate de baryte un précipité abondant, insoluble dans l'acide
ıcentré et chauffé avec de la tournure de cuivre, il dégage du gaz
quel réduit le permanganate de potasse, bleuit une dissolution
ue additionnée d'empois d'amidon, donne de l'acide sulfurique
l'eau chlorée, etc. ; il colore énergiquement les matières sucrées
rature de 100° ; saturé par de l'hydrate de sesquioxyde de fer et
au bain-marie, il cède à l'alcool un sulfate soluble, reconnais-
évaporation du dissolvant, etc.

DE CHLORHYDRIQUE. — La présence des chlorures dans l'orga-
tte recherche délicate, du moins lorsqu'il s'agit de retrouver des
imes de toxique. Les deux procédés suivants peuvent être em-

yant les matières solides dans un mortier et en les délayant dans
dans de l'eau, on transforme le tout en une bouillie bien homo-
n partage exactement en deux parties égales. On évapore à siccité,
e, l'une de ces parties ; on fait de même avec l'autre partie, mais
préalablement additionnée de carbonate de soude. Dans le pre-
ide chlorhydrique libre, si le produit en renferme, est volatilisé ;
ıd cas, il est retenu par le carbonate alcalin et augmente d'autant
e chlorures alcalins que contenait la matière à analyser. On inci-

nère ensuite séparément les deux résidus, on épuise leurs cendres
bouillante, on acidule par l'acide azotique, on filtre et on dose, à
chlorure d'argent (voy. *Dosage du chlore*), le chlore que renferme
liqueurs. S'il existait de l'acide libre dans la matière analysée, le
du dosage doit être très notablement plus élevé pour le second liq
pour le premier (M. Roussin). Ce procédé change l'essai qualita
dosage.

2° On passe à travers un linge les matières délayées dans l'eau, e
liquide sur du papier préalablement lavé à l'acide acétique dilué, et
suspension dans la liqueur claire de l'or battu en feuilles minces. On
dans le mélange quelques cristaux de chlorate de potasse, et on maint
dant deux heures environ à la température du bain-marie, en agitant
ment. S'il y a la moindre trace d'acide chlorhydrique libre dans les
analysées, de l'or se dissout; la quantité qui passe dans la liqueur es
tionnelle à celle de l'acide libre. Lorsque la liqueur est trop diluée,
pore au bain-marie en présence du métal en excès; dans tous les c
filtre. Elle présente tous les caractères des sels d'or (§ 1420), et no
elle se colore en violet quand on l'additionne d'un mélange de prot
et de bichlorure d'étain (M. Bouis). Cette méthode possédant un
sensibilité, il est indispensable de ne pas oublier que, d'après cert
siologistes, le suc gastrique renferme des traces d'acide chlorhydriq
Elle n'est pas influencée par les acides organiques que l'on rencon
dans l'organisme. Elle ne doit être appliquée qu'après qu'on a
l'absence des autres acides minéraux.

1458. Phosphore. — Ce métalloïde est l'un de ceux
rencontrent le plus fréquemment dans les empoisonnem
cause de la facilité avec laquelle on peut se le procurer
allumettes.

Cette origine spéciale du poison fournit un premier c
qui doit être tout d'abord constaté : en étalant les matièr
pectes sur une assiette et en les examinant soigneusem
loupe, on cherche à y reconnaître les fragments de pât
phorée, ordinairement colorée en rouge ou en bleu; l
est possible d'en isoler, on les enferme rapidement d
petit tube, pour les soustraire à l'oxydation par l'air. De
ments de bois imprégnés de soufre sont également car
tiques. Ajoutons que l'odeur de phosphore exhalée par
tières est encore un caractère que l'on ne doit pas n
Après cet examen préalable, on procède à la recherche
dique du phosphore.

1459. 1° *Procédé de Mitscherlich.* — Ce procédé est

propriétés que possède le phosphore d'être entraîné par ur d'eau et de luire dans l'obscurité.

cidule les matières par l'acide sulfurique, et on place dans lon B (fig. 329), la masse amenée par l'eau à l'état de e claire. Au moyen d'un tube coudé AD, on le met en rela- ec un tube vertical DF, fixé à la douille d'une longue renversée MN, et aboutissant dans un petit matras. En

G. 329. — Appareil de Mitscherlich pour la recherche du phosphore.

nant dans la cloche un courant continu d'eau froide, nsforme la seconde partie de l'appareil en une sorte de rant. Comme il s'agit de constater la production de lueurs norescentes, on entoure la cloche de plusieurs épaisseurs ier noir (déchiré dans la figure pour laisser voir les tubes urs). On chauffe le ballon. Quand l'ébullition se produit, eurs émises vont se condenser dans le tube DF. En regar- ors en M, par l'orifice de la cloche, on aperçoit, à l'in- du tube vertical, au point où la vapeur d'eau se condense

le plus activement, une lueur phosphorescente, facile à distinguer sur le fond noir du papier, surtout si l'on opère dans une pièce peu éclairée. Le caractère le plus net de cette lueur phosphorescente, celui qui la distingue le mieux d'un éclairage accidentel du réfrigérant, est sa mobilité : elle se déplace sans cesse, suivant les irrégularités de l'ébullition.

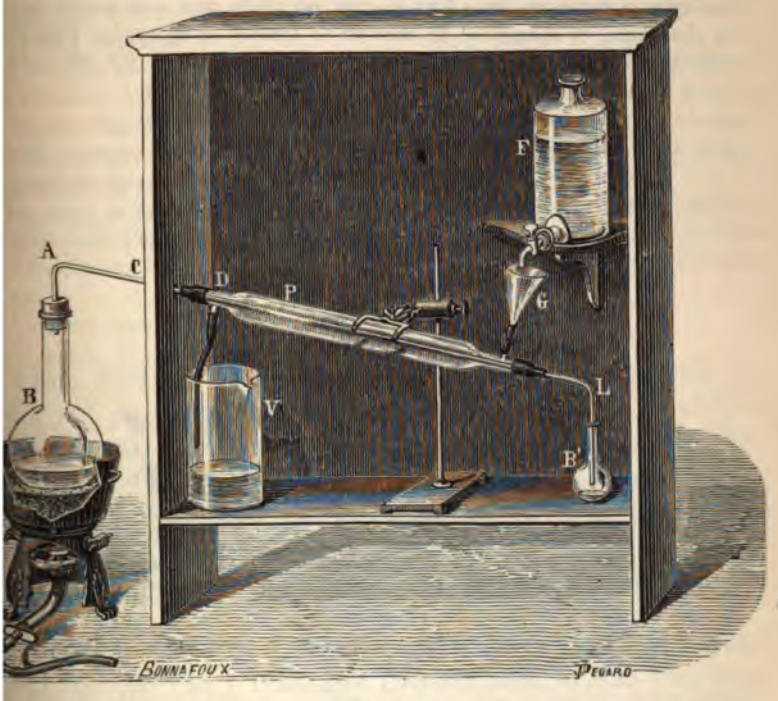
Il suffit de quelques milligrammes de phosphore pour produire très nettement le phénomène pendant une demi-heure et plus, même après que les matières ont été exposées à l'air durant un certain temps. Le liquide, qui se condense, contient parfois du phosphore très divisé : il devient lui-même phosphorescent quand on l'agite à l'obscurité ; il renferme aussi de l'acide phosphoreux qui réduit l'azotate d'argent; oxydé par l'acide azotique, à l'ébullition, il présente ensuite les caractères de l'acide phosphorique (§ 1440). Au lieu du tube droit DF, Mitscherlich employait un serpentin de verre, mais cette forme de réfrigérant a été abandonnée à cause de sa fragilité.

La disposition précédente peut donner lieu à une cause d'erreur : la lumière émise par le fourneau servant à chauffer le ballon, traverse ce dernier, et vient, par des réflexions sur les parois intérieures du tube AD, éclairer le tube DF, ce qui peut tromper sur le résultat de l'expérience. On évite tout accident de ce genre en chauffant le ballon sur un large bain de sable M, qui intercepte la lumière du foyer (fig. 330), et en enfermant le réfrigérant dans une caisse en bois dont le tube AC, qui amène les vapeurs, traverse seul la paroi opaque. Enfin, on se sert d'un réfrigérant de Liebig DL, tout en verre et de la forme ordinaire. En pratiquant dans la paroi antérieure de la caisse, celle qui est supprimée dans la figure, une petite ouverture devant laquelle on place l'œil, et en regardant par cette ouverture vers P, point où se produisent à la fois la condensation de la vapeur et la lueur phosphorescente, on observe aisément ce dernier phénomène. La méthode augmente encore de sensibilité si l'on a pris soin de noircir les parois intérieures de la caisse.

Certaines substances volatiles, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, le phénol, etc., s'opposent à la production des lueurs phosphorescentes du phosphore et rendent le procédé de Mitscherlich inapplicable ou peu sensible. Toutefois, même dans ce cas, on retrouve dans le liquide distillé les caractères indiqués

haut, sauf la phosphorescence. En présence des corps tels les précédents, il vaut mieux empêcher toute oxydation du phore et distiller le mélange dans un courant de gaz carbo-ie.

60. 2° *Procédé par combustion.* — Introduits dans un appareil à hy-ène, le phosphore et ses composés oxygénés inférieurs à l'acide phos-



. 330. — Appareil de Mitscherlich modifié, pour la recherche du phosphore.

que, sont changés en hydrogène phosphoré ; celui-ci, entraîné par l'hy-ne en excès, communique à ce gaz la propriété de brûler avec une e verte (M. Dusart).

r appliquer ces faits à la toxicologie, on commence par transformer en hure d'argent le phosphore que l'on suppose contenu dans les matières yer. A cet effet, on adapte à un appareil à hydrogène (fig. 239, § 507) be à dégagement plongeant jusqu'au fond d'une éprouvette à pied 2, § 37), garnie d'une solution d'azotate d'argent. Le dégagement ga-se produisant, on introduit dans l'appareil, par le tube à entonnoir, atières suspectes délayées dans de l'eau. L'hydrogène se charge aussi-

tôt d'hydrogène phosphoré, quand du phosphore ou des acides phosphoreux et hypophosphoreux existent dans le mélange. Les matières à essayer formant souvent de la mousse dans ces conditions, il est nécessaire que le flacon producteur d'hydrogène ait de grandes dimensions. L'hydrogène phosphoré, en traversant la solution d'azotate d'argent, donne un précipité de phosphure d'argent plus ou moins mélangé d'argent métallique. Quand le dépôt cesse de se produire, on le recueille sur un filtre, et on le lave à l'eau distillée; s'il est peu abondant, il adhère au tube qui amène le gaz : on détache l'extrémité de ce dernier et c'est sur lui que l'on opérera, sans le séparer du dépôt qui le recouvre. Dans tous les cas, on vérifie que le précipité contient du phosphore, en changeant de nouveau ce dernier en hydrogène phosphoré.

A cet effet, on dispose un second appareil à hydrogène (fig. 331); le gaz

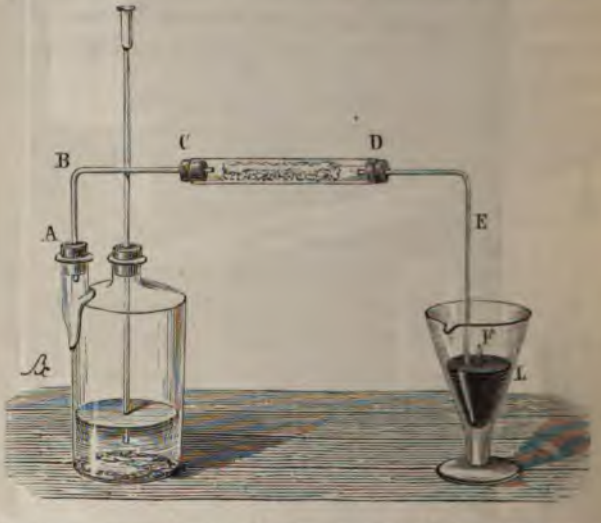


FIG. 331. — Recherche du phosphore par la coloration de la flamme.

qu'il produit se dégage par un tube ABC, puis traverse un tube plus large CD, garni de ponce potassée (§ 426), retenue entre deux tampons d'ouate de coton; il s'échappe enfin par un tube DEF. La ponce potassée a pour but d'arrêter les traces d'hydrogène sulfuré que le zinc fournit s'il est chargé de soufre, et qui donneraient à la flamme de l'hydrogène une faible teinte bleuâtre, susceptible d'être confondue avec la teinte verte qu'il s'agit d'observer; en même temps, elle arrête les poussières liquides et les sels que le gaz peut entraîner mécaniquement. Le tube à dégagement est d'abord recourbé à angle droit de D en E, puis à l'extrémité inférieure de sa branche verticale, par une courbure très prononcée, il se relève sur lui-même et se termine en F par une pointe étirée, portant un orifice étroit; on plonge la partie recourbée dans un verre L garni de mercure, le niveau de ce liquide s'élevant autour du tube jusqu'au voisinage immédiat de l'orifice F. On fait fonctionner l'ap-

pareil à hydrogène, en ayant soin de le garnir de liquide sur une assez grande hauteur afin de diminuer le volume de gaz qu'il contient, puis, quand l'air a été expulsé, on allume en F le gaz dégagé : il doit brûler en produisant une flamme invisible. Avec la disposition adoptée, la soude du verre, qui ne peut être fortement chauffé à la base de la flamme, ne communique pas à celle-ci la coloration jaune qui se manifesterait sans la réfrigération due au contact du mercure. Les choses étant en cet état, on verse dans l'appareil, par le tube à entonnoir, le phosphure d'argent délayé dans un peu d'eau. L'hydrogène phosphoré prend naissance aussitôt, et son mélange avec l'hydrogène donne à la flamme de celui-ci une coloration vert-émeraude caractéristique.

Il est plus avantageux encore de produire le second dégagement d'hydrogène dans un petit appareil à fonctionnement intermittent (§ 400 et § 401); on laisse accumuler un peu l'hydrogène avant de l'enflammer, ce qui permet de conduire la réaction avec lenteur et d'avoir un gaz plus riche en hydrogène phosphoré.

En outre, la disposition précédente, qui est destinée à refroidir le tube au contact duquel brûle l'hydrogène, est avantageusement remplacée par un tube que termine un ajutage de platine, semblable à celui du chalumeau de Gahn (§ 1395).

1461. Arsenic. — La recherche toxicologique de l'arsenic est l'une des plus importantes, les empoisonnements par ce métalloïde, sous la forme d'acide arsénieux, étant plus fréquents encore que les empoisonnements par le phosphore. Dans le cas de l'arsenic, le poison se retrouve surtout dans le cerveau, le foie, la rate, les reins et les urines.

Tout d'abord, surtout lorsqu'il s'agit de matières vomies ou d'aliments, on se livre à un examen attentif des substances sur lesquelles on doit opérer. La faible solubilité de l'anhydride arsénieux fait que l'on y rencontre fréquemment, et que l'on peut même isoler, des fragments plus ou moins volumineux de ce corps, facile à distinguer par sa blancheur. On étale les matières sur une lame de verre, déposée elle-même sur un papier noir, et on enlève avec une pince les parcelles d'anhydride qu'on y reconnaît. La substance ainsi mise à part peut être analysée par les méthodes habituelles (§ 1405 et suivants).

Quant au reste des matières suspectées, avant d'y rechercher l'arsenic, on commence par détruire les substances organiques qui s'y trouvent.

Dans ce but, on emploie souvent la *carbonisation par l'acide sulfurique* (§ 1445) ; le mieux est alors d'opérer dans un appareil

distillatoire, si l'on veut éviter la déperdition d'arsenic que peut occasionner la présence des chlorures. Toutefois l'application de cette méthode étant pénible dans de telles conditions, on se contente d'ordinaire de détruire les matières dans une capsule ; on a soin seulement d'ajouter de temps en temps à la masse quelques gouttes d'acide azotique, qui change l'acide arsénieux en acide arsénique non volatil, et empêche ainsi sa transformation en chlorure d'arsenic volatil. On termine par un traitement semblable à l'acide azotique, afin d'oxyder le gaz sulfureux que retient énergiquement le charbon sulfurique; ce gaz sulfureux, qui résulte de l'action du charbon sur l'acide sulfurique chaud (§ 605), doit être éliminé avec soin, sa transformation en hydrogène sulfuré par l'hydrogène naissant pouvant gêner les réactions à faire postérieurement. On obtient ainsi un charbon sec et poreux, contenant l'arsenic à l'état d'acide arsénique; on le chauffe finalement tant qu'il dégage des vapeurs rutilantes, en l'agitant sans cesse, mais en évitant l'intervention d'une température suffisante pour déterminer la réduction de l'acide sulfurique par le charbon; on ne doit donc pas aller jusqu'à la production des vapeurs blanches. Après refroidissement, on pulvérise le charbon dans un mortier et on le triture avec de l'eau distillée; on décante le liquide, puis on fait bouillir le résidu avec de l'acide azotique ou de l'eau régale, afin d'oxyder le sulfure d'arsenic qui peut exister; on ajoute de l'eau, on décante et on lave à l'eau bouillante les matières insolubles. Les liquides filtrés sont ensuite additionnés d'acide sulfurique et évaporés, pour chasser l'acide azotique; afin d'enlever toute trace de ce dernier sans chauffer trop fortement, il est bon d'humecter d'eau le résidu et de renouveler l'évaporation à siccité, en prolongeant l'action de l'air sur la matière chauffée. On reprend par l'eau et on soumet la liqueur aux réactifs propres à y déceler l'arsenic.

On peut encore chauffer 100 parties de matière animale à détruire avec 30 parties d'acide azotique, dans une grande capsule de porcelaine; lorsque la masse est devenue visqueuse et homogène, on cesse de chauffer, on ajoute 6 parties d'acide sulfurique concentré, et on chauffe de nouveau, en agitant, jusqu'à ce que la masse s'attache à la capsule. On laisse alors tomber goutte à goutte dans le mélange agité 15 parties d'acide azotique, qui produisent une nouvelle liquéfaction. On chauffe enfin jus-

qu'à carbonisation de la matière. Le résidu noir, étant pulvérisé et épuisé par l'eau bouillante, fournit une solution jaune, dans laquelle on recherche l'arsenic (M. A. Gautier).

La destruction des matières par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique (§ 1454) convient parfaitement pour la recherche de l'arsenic, celui-ci s'y trouvant changé en acide arsénique. Toutefois, il est nécessaire de pousser la destruction aussi loin que possible, le liquide provenant d'un traitement insuffisamment prolongé moussant beaucoup quand on l'introduit dans l'appareil de Marsh, dont il sera parlé plus loin.

1462. *Méthode de Marsh.* — Le procédé de recherche de l'arsenic, indiqué par Marsh en 1836, est basé sur deux faits principaux :

1° L'hydrogène naissant, dans un milieu acide, transforme les composés oxygénés de l'arsenic et leurs combinaisons en hydrogène arsénié.

2° L'hydrogène arsénié est décomposable par la chaleur en hydrogène libre et arsenic; celui-ci peut être condensé par le contact d'un corps froid.

Le mode d'application de la méthode de Marsh a été fréquemment modifié. Celui que l'on adopte généralement aujourd'hui a été recommandé par l'Académie des sciences.

L'appareil consiste en un flacon producteur d'hydrogène F (fig. 332), dans lequel on fait réagir l'acide sulfurique pur et dilué sur le zinc pur; il est muni d'un tube de sûreté à entonnoir SS, et d'un tube à dégagement AB, coudé à angle droit. Ce dernier est relié en B, par un bouchon neuf, à un tube plus large BC, garni d'amiante, lequel est adapté de la même manière à un tube droit CD, de 4 à 5 millimètres de diamètre intérieur, en verre peu fusible, et étiré à son extrémité D. Sur le tube CD on enroule une bande de clinquant ou de toile métallique, de manière à former un manchon MN, qui le recouvre seulement sur 6 ou 7 centimètres de longueur, et qui peut glisser à sa surface. Le tampon d'amiante arrête les particules liquides entraînées par le gaz.

Pour rechercher l'arsenic dans un liquide provenant de l'un des traitements indiqués plus haut (§ 1461), on commence par verser en S de l'acide sulfurique dilué, afin de dégager de l'hydrogène dans l'appareil, et d'en chasser l'air. Cela fait, aucun mé-

lange explosible ne pouvant exister dans le flacon, on approche le manchon métallique MN à quelques centimètres du bouchon C, et au moyen d'un brûleur de Bunsen, modérément alimenté d'air afin de ne pas produire une flamme trop chaude et capable de fondre le verre, on chauffe ce manchon durant une vingtaine de minutes. Pendant ce temps on a soin, par des additions ménagées d'un mélange refroidi de 5 parties d'eau avec 1 partie d'acide sulfurique pur, de maintenir un dégagement d'hydrogène lent mais régulier. Il faut éviter l'emploi de l'acide concentré qui produirait une réaction tumultueuse. Si le zinc ou l'acide

FIG. 332. — Appareil de Marsh, modifié par l'Académie des sciences.

sulfurique sont souillés de la plus faible trace d'arsenic, on voit bientôt se former à l'intérieur du tube CD, au delà de la partie chauffée, entre N et D par conséquent, un dépôt noir, métallique et miroitant d'arsenic; l'hydrogène arsénié formé s'est en effet détruit en traversant le tube chauffé en MN, et l'arsenic mis en liberté s'est condensé dans la partie froide. S'il ne s'est formé aucun dépôt entre N et D, on contrôle d'une seconde manière la pureté du gaz dégagé : on allume ce gaz à l'orifice étranglé D, puis on approche de la flamme, à peu près normalement à sa direction et de manière à l'aplatir en son milieu, une soucoupe de porcelaine froide. La chaleur produite dans la combustion suffit à décomposer l'hydrogène arsénié, et, tandis que l'arsenic

se trouve dans l'enveloppe extérieure de la flamme brûle et hange en acide arsénieux, celui qui est à l'intérieur, hors de tion de l'oxygène, se refroidit et se condense au contact de la elaine froide; il se dépose ainsi une tache métallique sur la oupe, au point touché par la flamme. Quand les réactifs sont ce qui est indispensable, le résultat est négatif. On verse dans l'appareil, par le tube de sûreté, le liquide à expéri- er, provenant de l'un des traitements indiqués plus haut 6-1).

liquide doit, pour donner un résultat certain, satisfaire à urs conditions. Tout d'abord, l'arsenic ne doit y être con- i à l'état métallique, ni à l'état de sulfure, ces formes ne se t pas à la production de l'hydrogène arsénié par l'hydrogène nt. Il ne doit pas davantage contenir de l'acide sulfureux, hydrogène naissant changerait en hydrogène sulfuré, lequel iterait l'arsenic à l'état de sulfure. La présence du mer- du cuivre et même du bismuth, empêchant le dégagement ydrogène arsénié, les composés de ces métaux doivent être s. L'acide azotique et l'acide azoteux sont également à éli du mélange, ces corps déterminant la formation de l'hydro rsénié solide, qui se précipite en flocons bruns, inatta- s par l'hydrogène naissant; d'ailleurs, l'acide azotique uit dans un appareil à hydrogène peut donner du protoxyde bioxyde d'azote, susceptibles de former avec l'hydrogène élanges explosibles.

l'introduction dans l'appareil du liquide à essayer, la réac- ommence et l'hydrogène arsénié se manifeste ; aussi est-il saire d'avoir échauffé préalablement le manchon métallique. e les solutions qui proviennent des destructions de matières ques sont acides, il faut les verser dans l'appareil avec len- on évite ainsi un dégagement de gaz trop rapide et par suite perdition de l'arsenic; à ce point de vue, il devient quel- ois utile de modérer l'action en entourant d'eau froide acon F. Quand, sous l'influence de certaines substances niques incomplètement détruites, le contenu du flacon sse abondamment, on évite souvent la sortie de la mousse appareil en versant dans celui-ci quelques gouttes d'huile sse.

Si les matières essayées sont arsenicales, un anneau métallique

se forme bientôt au delà du manchon, et augmente peu à peu d'épaisseur. Il devient déjà sensible quand on a introduit dans l'appareil un dixième de milligramme d'arsenic. En donnant au tube CD une longueur suffisante, on peut y déposer toute une série d'anneaux. A cet effet, on place d'abord le manchon à une distance de l'extrémité D, telle que l'anneau se dépose à quelques centimètres de cette extrémité. L'anneau étant produit, on fait glisser le manchon de 3 ou 4 centimètres vers C, et on le chauffe de nouveau, ce qui donne un deuxième anneau en avant du premier. En continuant ainsi, on peut échelonner les dépôts d'arsenic sur la plus grande partie de la longueur du tube; l'expérience terminée, en coupant le tube entre chacun d'eux, ils peuvent être séparés pour être soumis à des essais divers ou pour être conservés.

Si, au lieu de chauffer le tube de dégagement sur une partie de sa longueur, on enlève la lampe, et si l'on allume le gaz sortant de l'orifice étroit qui termine l'appareil en D, la flamme de l'hydrogène prend, en présence de l'arsenic, une teinte blanchâtre. Si l'on écrase cette flamme avec une soucoupe de porcelaine, ainsi qu'il a été dit plus haut, elle forme des *taches* d'arsenic à la surface de cette dernière. Pendant les premiers moments, quand la porcelaine est froide, la tache se forme au centre de la flamme, mais l'arsenic étant volatil et la température de la porcelaine s'élevant, la tache s'élargit bientôt, puis disparaît; il est donc nécessaire de déplacer fréquemment la soucoupe et de présenter à la flamme une paroi froide, en changeant au besoin de soucoupe. Pour la même raison, la flamme doit être courte, une flamme forte échauffant trop rapidement la porcelaine. Ajoutons enfin que les taches sur la soucoupe et les anneaux dans le tube peuvent être obtenus simultanément, mais les taches sont alors peu chargées, la plus grande partie du produit s'étant déposée en ND.

Un point capital dans la recherche toxicologique de l'arsenic est de faire une *opération à blanc*, pour contrôler la pureté de tous les réactifs employés. Nous avons vu plus haut qu'on doit vérifier tout d'abord la pureté du zinc et celle de l'acide sulfurique, mais les réactifs nécessaires aux traitements antérieurs, à la destruction des matières organiques par exemple, doivent être également éprouvés au point de vue de l'arsenic. On fait donc sur une matière

ne peut être suspectée, une opération identique à celles qui été exécutées sur les matières suspectes, avec les mêmes réac- ris en mêmes quantités, et on constate que les solutions ob- es ne donnent rien dans l'appareil de Marsh.

3. Parmi les modifications apportées à l'appareil précédent, il en est ues-unes qui présentent des avantages réels.

btention des anneaux ou des taches exige une certaine régularité dans gagement gazeux, régularité qu'il est d'autant plus difficile d'obtenir ajoute dans l'appareil des liqueurs à essayer plus fortement acides. a disposition indiquée par la figure 333, on obtient un courant d'hydro-

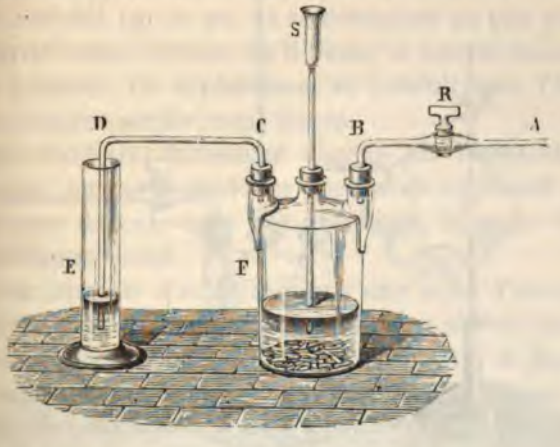


FIG. 333. — Appareil de Marsh (disposition de M. Bouis).

parfaitement régulier (M. Bouis). Un robinet de verre R, placé sur le le dégagement BA, avant le tube à amiante, peut être réglé au point nable ; il laisse échapper une quantité de gaz invariable, la pression étant enue constante dans l'appareil. Ce dernier résultat est obtenu au moyen tube supplémentaire CDE, adapté à une seconde tubulure que porte le à hydrogène : ce tube plonge en E, sur une certaine hauteur, dans de distillée ; dès que la production d'hydrogène excède la quantité qui tra- le robinet R, le gaz s'échappe en E, et la pression intérieure se trouve e à la hauteur d'une colonne liquide égale à la longueur de tube gée.

utefois, une certaine proportion de l'hydrogène arsénié se trouvant ainsi e, il est préférable de remplacer le tube plongeur par un tube à boules ill et Warrentrapp W (fig. 334), dans lequel on place une solution ate d'argent. Ce réactif donne avec l'hydrogène arsénié un précipité ent réduit, tandis que la liqueur retient en dissolution de l'acide arsénieux caractérise ensuite après filtration. En même temps, la pression dans

l'appareil reste limitée à la résistance que peut apporter le liquide d
boules (M. Bouis).

1464. *Examen des taches et des anneaux.* — Les tache
anneaux ainsi obtenus doivent être examinés avec soin.
part, l'antimoine, comme l'arsenic et dans les mêmes con
donne des taches et des anneaux analogues. D'autre part,
composés peuvent être entraînés par l'hydrogène et se

FIG. 334. — Appareil de Marsh (disposition de M. Bouis).

ensuite, en prenant l'apparence des dépôts d'arsenic ou
moine ; c'est ainsi que lorsqu'on ajoute dans l'appareil d
de l'acide sulfurique concentré, contrairement à la reco
dation faite plus haut (§ 1462), il se forme de l'oxysulf
zinc qui occasionne des erreurs de ce genre.

Nous donnerons ici les caractères que présentent les
d'arsenic pur. Nous indiquerons plus loin, à propos de
cherche de l'antimoine (§ 1466), les caractères qui diffère
les dépôts d'antimoine des dépôts d'arsenic, ainsi que les m
de caractériser ces deux corps dans les dépôts mixtes (§ 14

Dans les taches comme dans les anneaux, le dépôt d'arsen

rillant, d'un noir brun; sa teinte brune est surtout marquée les parties minces, et notamment vers les bords.

dépôt est volatil. C'est ainsi qu'une tache, formée sur une upe, disparaît lorsqu'on laisse s'échauffer dans la flamme de ogène la porcelaine qui la porte, alors même qu'elle reste raite à l'action de l'air par le courant gazeux qui la recouvre. ainsi encore qu'un anneau d'arsenic se déplace quand on uffe dans le courant d'hydrogène : lorsqu'on le recouvre du hon métallique et qu'on chauffe le tube qui le porte, il dis- et le tube reprend sa transparence ; mais l'arsenic volati- tant entraîné par le gaz, va se condenser un peu plus loin, la partie froide du tube, où il forme un nouvel anneau sem- au premier. Ce déplacement se produit sous l'influence température modérément élevée.

rsenic étant très facilement dissous par l'hypochlorite de , quand on verse quelques gouttes de ce réactif sur une d'arsenic déposée dans une soucoupe, la tache disparaît ue instantanément.

nd on humecte d'acide azotique une tache d'arsenic, elle lève et se détache comme une pellicule ; si l'on chauffe en- avec précaution la soucoupe qui la porte, de manière à er l'acide azotique en excès, le métalloïde se dissout et passe t d'acide arsénique ; si l'on ajoute de l'ammoniaque pour r l'acide, et qu'on chauffe de nouveau jusqu'à élimination mmoniaque libre, il suffit ensuite de laisser tomber sur le it quelques gouttes d'azotate d'argent pour voir apparaître te rouge-brique de l'arséniate d'argent. Cet arséniate étant le dans l'acide azotique, dans l'ammoniaque et aussi dans niate d'ammoniaque, il est indispensable de ne pas négliger urer exactement par l'ammoniaque, comme on l'a prescrit haut, ainsi que d'ajouter le sel d'argent en léger excès. Il me parfois un précipité jaune d'arsénite d'argent, lorsque dation par l'acide azotique a été insuffisante.

and, en coupant le tube qui le porte, on isole un anneau d'ar- et qu'on le chauffe dans le fragment de tube ouvert aux bouts et tenu incliné, l'arsenic s'oxyde dans le courant d'air qui s'établit à l'intérieur du tube : il se transforme en dride arsénieux, en exhalant une odeur alliacée. Si le a une longueur suffisante, l'anhydride arsénieux blanc se

lequel ne se dissout pas quand on le cl
chlorhydrique, mais se dissout dans l'amm

1465. Antimoine. — L'antimoine peut
métaux ou parmi les métalloïdes. Les analo
sente avec l'arsenic, au point de vue de la re
nous portent à en parler ici, immédiatement
les cas d'empoisonnement, il se retrouv
dans le foie, la rate, les reins et l'urine.

L'examen direct, à la loupe, ne fournit
recherche de l'antimoine des résultats aussi
a été question plus haut, à propos des i
hydride arsénieux ; cela tient à ce que le
plus usité, l'émétique, est soluble dans l'eau

La destruction des matières organiques s
recherche de l'arsenic, soit par la carb
(§ 1452), modifiée ou non par l'emploi de l'ac
soit par le chlore et le chlorate de potasse (§

Dans le premier cas, on pulvérise le char
fait chauffer avec de l'eau régale, on évap
marie, et on reprend par l'eau additionnée
d'acide tartrique. Ce dernier réactif dissou
posés oxygénés de l'antimoine, insolubles d
bouillir le mélange pour assurer la dissolut
et on lave le résidu. Les liqueurs sont e
évaporation ; elles peuvent ensuite être

l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute quelques
es seulement d'acide azotique; la liqueur diluée peut être
duite dans l'appareil de Marsh.
and la destruction des matières organiques a été opérée par
e chlorhydrique et le chlorate de potasse, et qu'on recherche
races d'antimoine, on verse directement la liqueur obtenue
l'appareil de Marsh, après l'avoir dépouillée de chlore libre,
e il a été dit plus haut (§ 1454). Lorsque le corps à caracté-
est plus abondant, on précipite d'abord l'antimoine à l'état
fure comme il vient d'être indiqué.

6. La conduite des opérations avec l'appareil de Marsh est
me pour l'antimoine que pour l'arsenic. Les précautions à
re sont identiques (§ 1462), et la pureté des réactifs est
lée par des moyens semblables. Les taches et les anneaux

Fig. 335. — Anneaux d'arsenic.

ennent pareillement; toutefois, la flamme de l'hydrogène
at plus blanche avec l'antimoine, et elle répand des fumées
hes. Il nous reste à indiquer les caractères spécifiques des
s d'antimoine et à préciser comment on les distingue des
s d'arsenic (§ 1464).
t en taches, soit en anneaux, l'antimoine est très brillant,
et ne présente pas la teinte brune, assez marquée, que pos-
l'arsenic dans les mêmes conditions.
s taches d'antimoine sont volatiles, mais beaucoup moins que
s d'arsenic; ces taches disparaissent moins facilement lors-
expose dans la flamme de l'hydrogène la porcelaine qui les
. Mais c'est principalement avec les anneaux que les diffé-
s s'accentuent le plus nettement. Tout d'abord l'anneau d'ar-
et l'anneau d'antimoine ne se déposent pas au même endroit
tube. Tandis que l'arsenic, relativement très volatil, va se
er au delà de la partie chauffée sous le manchon métal-
AB (fig. 335), en C par exemple, l'antimoine, beaucoup

L'hypochlorite de soude, à moins qu'il n
libre, est sans action sur le dépôt d'antimoi
On sait que le même agent dissout presque
senic (§ 1464).

Imbibées d'acide azotique et chauffées,
disparaissent, ou, si elles sont épaisses, lai
en évaporant le produit à sec, en l'alcalinis

Fig. 336. — Anneaux d'antimo

en chassant par la chaleur l'excès de cette
de l'azotate d'argent, il ne se forme pas
brique; celui-ci caractérise l'arsenic en pa

Grillées dans le tube ouvert par les deux
timoine s'oxydent en répandant des vapeu
Le dépôt blanc, resté dans le tube, se diss
hydrique et mieux encore dans l'acide
donne avec l'hydrogène sulfuré un précipi

Imbibé de sulfhydrate d'ammoniaque,
s'attaque; après évaporation à une douc

nt chauffé, l'antimoine se sulfure en se teintant plus ou moins rangé. La transformation achevée, si l'on fait passer lentement s le même tube un courant de gaz chlorhydrique sec, le sulfure attaqué rapidement et le chlorure volatil qu'il engendre est aîné par le courant gazeux; il peut être recueilli, puis caracé, en dirigeant les vapeurs dans un peu d'eau. Traité de ne, l'anneau d'arsenic donne un sulfure jaune, inattaquable l'acide chlorhydrique gazeux, mais facilement soluble dans moniaque.

nfin si, au lieu de décomposer par la chaleur l'hydrogène monié qui s'échappe de l'appareil de Marsh, on le fait passer une solution d'azotate d'argent, celui-ci est précipité; il épose un mélange d'argent métallique et d'antimoniure d'ar- ; la liqueur filtrée, débarrassée de l'argent en excès par de chlorhydrique, et filtrée de nouveau, ne retient pas trace timoine et ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré. Avec enic, la même liqueur retient de l'acide arsénieux, précible en jaune par l'hydrogène sulfuré.

57. L'arsenic et l'antimoine peuvent coexister dans les taches et dans neaux. On est averti de ce fait par le manque de netteté des caractères dents. En pareil cas, pour rechercher les deux corps, il vaut mieux r sur le gaz dégagé de l'appareil de Marsh que sur le dépôt métalmixte, dût-on redissoudre ce dernier pour l'introduire à nouveau dans reil à hydrogène. On fait passer le gaz dans un tube à boules contede l'azotate d'argent. Conformément à ce qui a été dit dans l'alinéa prét, l'antimoine se précipite avec l'argent réduit, tandis que l'arsenic en dissolution à l'état d'acide arsénieux. On les sépare par filtration de lavage, et, dans chacun des produits de séparation, le solide étant blement dissous dans l'eau régale, on caractérise l'un d'eux par les dés ordinaires.

III. — RECHERCHE DES COMPOSÉS MÉTALLIQUES

58. Alcalis caustiques. — La potasse et la soude caustiques sont des s énergiques; elles attaquent rapidement les tissus animaux et les ient lorsqu'elles sont en solution concentrée.

rs même qu'elles ont été exposées à l'air pendant longtemps, les ma- provenant d'un empoisonnement par les alcalis conservent une réaction ne énergique et bleuissent fortement le tournesol. Pour caractériser li qu'elles renferment, on les coupe en menus fragments et on les introavec de l'eau dans un flacon bouché, que l'on agite de temps en temps. s quatre ou cinq heures de macération, on filtre et on évapore rapide-

ment à sec, au bain-marie. Le résidu est broyé et introduit dans un flacon avec de l'alcool fort; après une heure de contact, pendant laquelle on agite fréquemment, on laisse déposer, on décante la liqueur alcoolique qui a dissous l'alcali caustique, en laissant le carbonate insoluble, on la filtre et on la distille (fig. 142, § 226) en chauffant au bain-marie. Le résidu très alcalin, après avoir été neutralisé par un acide, est essayé par les réactifs, qui servent à distinguer la potasse de la soude (§ 1418 et § 1420).

Le résidu insoluble dans l'alcool pourrait avoir retenu la totalité des alcalis : si les matières étaient restées longtemps exposées à l'air, les alcalis caustiques se seraient, en effet, transformés en carbonates insolubles dans l'alcool. Ce résidu, repris par l'eau, donne une liqueur alcaline; concentrée, celle-ci fait effervescence par les acides lorsque la proportion de carbonate est suffisante. Quand on neutralise par l'acide azotique la solution filtrée, qu'on l'évapore à sec, qu'on lave le résidu avec de l'eau, et qu'on filtre, on obtient une solution dans laquelle on peut constater les caractères des sels de potasse ou de soude. Il est indispensable cependant, quand les faits observés indiquent la présence d'un sel de soude, de ne pas oublier que les liquides de l'économie animale renferment du chlorure de sodium; il faut donc tenir compte de l'abondance du produit. L'alcalinité des matières, constatée à l'origine, est d'ailleurs un caractère indispensable.

1469. Zinc. — Les sels de zinc sont très toxiques. Dans les cas d'empoisonnement, on recherche le métal dans les matières suspectes, après avoir détruit les corps organiques.

Cette destruction se fait de préférence au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse (§ 1454), le chlorure de zinc n'étant volatil qu'à une température élevée. La carbonisation sulfurique, en présence de l'acide azotique, convient également (§ 1452). L'incinération elle-même (§ 1451) peut être employée, si l'on a soin de la pratiquer à une température aussi peu élevée que possible; toutefois ce procédé est ici peu recommandable, le zinc, réduit à chaud par le charbon du corps organique détruit, se volatilisant aisément.

On traite les produits résultant de la destruction, par l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique; on filtre et on lave à l'eau chaude le résidu insoluble. On évapore à sec les liqueurs, pour chasser l'excès d'acide, mais en évitant de surchauffer le résidu; on reprend ce dernier par l'eau, on ajoute à la solution limpide de l'acétate de soude, dont l'alcali sature les dernières traces d'acide minéral qui peuvent subsister; on acidule franchement par l'acide acétique et enfin on sature le liquide d'hydrogène sulfuré. Le zinc se sépare à l'état de sulfure; il entraîne

u d'alumine et des traces de fer. On laisse déposer, on
e sur un filtre, on purifie le précipité par lavage à l'eau
et enfin on le verse sur le filtre. Pour séparer les traces
taux étrangers qu'il a pu entraîner, on le dissout dans
chlorhydrique, à l'ébullition, en additionnant le mélange
u 4 gouttes d'acide azotique ou d'un peu d'eau de chlore,
létruire l'hydrogène sulfuré resté dans la liqueur et pour
der le fer; enfin on ajoute un grand excès d'ammoniaque:
ine, s'il en existe, et le fer, passé à l'état de sesquioxyde,
insolubles, tandis que l'oxyde de zinc se dissout dans
oniaque, et peut être séparé par filtration de la liqueur. Il
nfin de faire bouillir celle-ci pendant un instant pour enle-
plus grand excès d'ammoniaque, et de saturer le mélange
ogène sulfuré, pour que la totalité du zinc se sépare à l'état
ure. En dissolvant ce dernier comme il vient d'être dit,
ient une liqueur dans laquelle le zinc peut être caracté-
r ses réactions ordinaires (§ 1418 N, et § 1420).

solubilité de l'oxyde de zinc dans la potasse et dans l'am-
que, la couleur blanche du sulfure et du ferrocyanure, la
lité du carbonate dans les sels ammoniacaux, la coloration
rougeâtre du ferricyanure, sont particulièrement carac-
ques.

mination du fer indiquée plus haut est indispensable, ce
masquant plusieurs réactions des sels de zinc.

). Plomb. — La destruction des substances organiques
écéder la recherche du plomb dans les matières provenant
mpoisonnement; ce métal forme, en effet, avec les tissus
x des combinaisons tout à fait insolubles. Cette destruc-
ut se faire par incinération (§ 1451); l'oxyde de plomb est,
rai, volatil au rouge vif, mais d'une part ce corps ne se
qu'aux derniers moments de l'incinération, et d'autre
n ne doit jamais opérer à une température suffisante pour
sser notablement. La carbonisation sulfurique (§ 1452),
ue le traitement par l'acide chlorhydrique et le chlorate
asse (§ 1454), conviennent également.

charbon sulfurique contient le plomb à l'état de sulfate très
luble dans l'eau. On le pulvérise et on le traite par l'acétate
oniaque, qui dissout aisément le sulfate de plomb. On fait

bouillir pendant quelques instants, on étend d'eau et on filtre. Le plomb est ensuite caractérisé dans la solution.

Quant aux cendres, on les fait bouillir avec un peu d'acide azotique, on étend d'eau, on fait bouillir de nouveau, on filtre, on évapore la liqueur à siccité pour chasser l'acide azotique en excès, et on reprend le résidu par l'eau.

La partie restée insoluble retient dans certains cas la totalité du plomb; cela arrive surtout quand il s'est trouvé des sulfates en présence. Il est donc nécessaire de faire subir à ce résidu le traitement indiqué plus haut pour le charbon sulfurique, et de dissoudre dans l'acétate d'ammoniaque le sulfate de plomb qu'il peut contenir. Le métal est ensuite recherché dans cette seconde solution comme dans la solution azotique.

Quand on a pratiqué la destruction par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, le chlorure de plomb formé se dissout dans l'eau bouillante, surtout en présence de l'acide chlorhydrique libre; pour le séparer du résidu, il suffit d'épuiser celui-ci par l'eau bouillante. S'il est assez abondant, le chlorure de plomb cristallise par refroidissement de la liqueur.

Quel que soit le mode de destruction des matières organiques que l'on a choisi, le mieux est de précipiter le plomb à l'état de sulfure insoluble, en saturant les solutions d'hydrogène sulfuré. L'acide chlorhydrique en grand excès s'opposant à la précipitation du sulfure de plomb, il est bon, au préalable, de neutraliser partiellement les liqueurs par l'ammoniaque, en ne leur laissant qu'une faible réaction acide. On lave le sulfure par décantation suivie de filtration, puis on le recueille sur le filtre.

Quand la recherche porte sur de très faibles quantités de métal, il est nécessaire d'attendre vingt-quatre heures avant de se prononcer négativement sur la formation du sulfure : des traces de celui-ci ne deviennent visibles que lorsqu'elles se sont ressemblées par le dépôt.

En traitant à l'ébullition le sulfure par l'acide azotique étendu de son volume d'eau, dans une petite capsule de porcelaine, on le change en azotate de plomb, tandis qu'il se sépare du soufre entraînant un peu de sulfate de plomb. Dans la liqueur filtrée, on constate la présence du plomb par les réactions indiquées plus haut (§ 1415, § 1417 J, et § 1420). Le plomb resté dans le résidu

l'état de sulfate peut lui-même être mis en dissolution : par ullition avec de l'eau contenant un peu d'azotate de baryte, forme du sulfate de baryte insoluble, tandis que le plomb se dans la liqueur à l'état d'azotate soluble.

es caractères les plus importants à constater pour reconnaître lomb sont la solubilité dans la potasse de l'oxyde hydraté c, l'insolubilité du sulfate dans l'eau et sa solubilité dans otasse ainsi que dans l'acétate d'ammoniaque, la solubilité hlorure dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en cristaux efroidissement, la coloration jaune de l'iodure et du chro- la précipitation du métal de ses sels par le zinc, etc.

71. Cuivre. — Pour déceler la présence du cuivre dans les res organiques, on commence par détruire celles-ci. Lorsque lés langes dans lesquels on recherche le cuivre sont des les volatils, des liqueurs alcooliques ou des eaux distillées xemple, on les concentre par évaporation, et on traite le u, qui est chargé de substances organiques, comme toutes atières d'origines diverses qui sont dans le même cas.

destruction par le chlorate de potasse et l'acide chlorhy- ue (§ 1454) donne de bons résultats; le cuivre se trouve gé en chlorure. On reprend par l'eau, on filtre et on évapore cité pour chasser l'acide en excès. En reprenant une seconde par l'eau, on obtient une liqueur qui est ensuite traitée par drogène sulfuré, comme on l'indiquera plus loin.

a destruction par l'acide sulfurique convient également 452), mais le moyen le plus recommandable est l'incinéra- , sans addition d'aucun réactif (§ 1451). Quand on suit cette nière méthode, il est indispensable de brûler complètement charbon, ce corps ayant la propriété de retenir le cuivre c énergie, et de ne le céder que difficilement aux dissolvants ides.

On reprend le charbon sulfurique ou les cendres par l'acide azo- que concentré, on fait bouillir durant quelques minutes, on oute de l'eau, on filtre, et on évapore la liqueur jusqu'à cité, ce qui élimine l'acide azotique en excès. On reprend une conde fois par l'eau, mais en additionnant celle-ci d'acide chlor- drique. Si un poids de cuivre un peu notable est contenu dans solution, celle-ci est bleue ou verte. Dans tous les cas, on y

constate directement la présence du cuivre ainsi qu'il va être indiqué.

Quel que soit le procédé de destruction des matières organiques auquel on a donné la préférence, il est avantageux d'isoler d'abord le cuivre en le précipitant par l'hydrogène sulfuré. On fait passer ce gaz, jusqu'à saturation, dans la liqueur acidulée; on recueille le précipité de sulfure sur un filtre, et on le lave avec de l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, pour éviter son oxydation à l'air. On reprend le précipité par l'acide azotique chaud, qui dissout le sulfure de cuivre et laisse insolubles l'étain, l'antimoine et le mercure, si ces métaux se trouvent dans le précipité; on évapore à sec, pour chasser l'acide en excès, on reprend par l'eau et on filtre. La solution est ensuite examinée, par portions, au point de vue des réactions caractéristiques des sels de cuivre : précipitation lente du cuivre, métallique et rouge, sur une grosse aiguille d'acier qu'on y plonge; coloration bleu céleste par addition d'un excès d'ammoniaque; coloration rouge par le ferrocyanure de potassium; coloration fugitive, verte et bleue, de la flamme dans laquelle on introduit le produit d'évaporation de la liqueur additionnée d'acide chlorhydrique (§ 1420).

Le plus souvent, on reconnaît le cuivre directement dans le liquide provenant de la dissolution des cendres, sans passer par le sulfure de cuivre. Toutefois, la présence d'une proportion importante de fer dans les cendres peut alors masquer certaines réactions du cuivre, et notamment celle du ferrocyanure de potassium. En ajoutant au liquide quelques gouttes d'eau de chlore pour assurer la peroxydation du fer, puis un grand excès d'ammoniaque, et en filtrant, on sépare le fer; la liqueur, évaporée à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque, puis acidulée par l'acide acétique, donne ensuite nettement la réaction avec le ferrocyanure.

Quand on a employé les moyens de destruction de la matière organique autres que l'incinération, la précipitation du cuivre à l'état de sulfure est indispensable.

En appliquant à tous les liquides précédents la méthode de dosage du cuivre par voie électrolytique (voy. *Dosage du cuivre*), on isole en nature la totalité de ce métal.

1472. Mercure. — Le procédé de destruction des matières organiques, auquel on doit donner la préférence dans la recherche

cologique du mercure, est celui basé sur l'emploi du chlorate otasse et de l'acide chlorhydrique (§ 1454); il convient dans les cas. La carbonisation sulfurique a l'inconvénient de per- re la volatilisation du mercure aux températures élevées qui rouvent atteintes vers la fin de l'opération ; quand on veut bliquer, on doit le faire dans un appareil distillatoire et eillir les liquides condensés; on reprend le charbon sulfurique l'eau régale chaude, on ajoute de l'eau, on filtre, et on bore à sec, en terminant au bain-marie. Dans les deux modes ratoires précédents, le mercure se trouve dans les liquides à t de chlorure.

a *pile de Smithson* permet d'y déceler le mercure. Cette pile iste en une petite lame d'étain étroite, sur laquelle on a ulé en hélice une bande d'or plus étroite encore et très ce; le fonctionnement du couple étain-or plongé dans le ide, détermine le dépôt lent du mercure qui s'y trouve; ce t se fait sur l'or, et celui-ci se trouve blanchi. Après un con- prolongé, on lave la pile avec un peu d'eau, on déroule la lelette d'or, on la lave avec de l'acide chlorhydrique bouil- , puis avec de l'eau, et on la sèche; enfin on la roule sur -même et on l'introduit au fond d'un petit tube bouché, dans iel on la porte au rouge. Le mercure se volatilise et vient se lenser dans la partie froide du tube, tandis que la lame d'or end sa couleur jaune. Après que le tube s'est refroidi, on t y apercevoir à la loupe les globules de mercure. On dé- e d'un trait de couteau à verre la partie du tube qui contient globules; on y introduit un petit cristal d'iode, et on chauffe doucement; les vapeurs d'iode ne tardent pas à transformer étal en iodure rouge, devenant jaune par l'action de la ur; de plus, cet iodure rouge, étant dissous dans quelques es d'iodure de potassium, donne une liqueur dans laquelle ut caractériser le mercure par quelques-unes des réactions s sels.

arrive, si l'on a opéré sur des liquides chargées d'acide que la lamelle d'or blanchit, alors même que le mercure ste pas dans le mélange. Cela est dû à un dépôt d'étain. rnier disparaît lors du traitement de la lame d'or blanchie acide chlorhydrique bouillant, tandis que le mercure n'est ttaqué par ce réactif. La lame d'or peut être remplacée par

une lame de platine, mais alors le caractère de la décoloration fait défaut; le fer peut être substitué à l'étain.

L'électrolyse du liquide, en prenant pour pôle négatif une lamelle d'or, donne des résultats semblables aux précédents, mais plus nets encore. Le mieux est alors d'opérer l'électrolyse comme pour le dosage électrolytique du cuivre (voy. *Dosage du cuivre*).

Une lame d'or, amalgamée par l'un des procédés indiqués, permet de constater un caractère très sensible du mercure. Déposée sur une feuille de papier imprégnée d'azotate d'argent ammoniacal, elle provoque, par les vapeurs mercurielles qu'elle émet, la réduction de l'argent, et le papier se colore en noir dans son voisinage.

Il est souvent avantageux de séparer préalablement le mercure des substances plus ou moins abondantes qui l'accompagnent. On dirige dans les liqueurs aiguisées d'acide chlorhydrique un courant d'hydrogène sulfuré, que l'on prolonge jusqu'à saturation, on filtre, on lave le précipité à l'eau distillée, et on le dissout à chaud dans l'eau régale. On évapore à siccité, à la température du bain-marie, on reprend par l'eau et on filtre.

Quand le mercure est abondant, on peut le caractériser dans la solution par ses réactions ordinaires : sulfure noir, insoluble dans les sulfures alcalins et dans l'acide azotique bouillant; réduction par le protochlorure d'étain, d'abord de sous-chlorure de mercure, puis de métal; précipité jaune avec la potasse et blanc avec l'ammoniaque; précipité rouge par l'iodure de potassium, etc.

A l'état de cyanure, le mercure peut échapper quand on le recherche ainsi qu'il vient d'être dit. Il est alors nécessaire de le caractériser par des méthodes spéciales (voy. § 1484).

IV. — RECHERCHE DES PRINCIPES ORGANIQUES

1473. Chloroforme. — Pour reconnaître le chloroforme dans les cas d'empoisonnement, on se fonde d'ordinaire sur ce que les vapeurs de ce composé se détruisent au rouge, en donnant du chlore et de l'acide chlorhydrique, lesquels précipitent l'azotate d'argent. L'appareil dont on se sert est formé d'un ballon B (fig. 337) portant un bouchon traversé par deux tubes à gaz

lés; l'un de ces tubes pénètre jusqu'au fond du ballon, l'autre rête à une faible distance du bouchon. Le dernier s'adapte N, au moyen d'un joint de caoutchouc, à un tube de verre peu ble NM, que l'on peut porter au rouge sur une grille à char-, comme le représente la figure, ou sur une rampe à gaz 45, § 88); par sa seconde extrémité M, le tube NM est en munication avec un tube à boules de Will et Warrentrapp T, vec tout autre laveur en verre soufflé (fig. 212, § 423), conte-une solution d'azotate d'argent; enfin le tube T commu-ie par son autre orifice avec un aspirateur quelconque, avec un flacon à robinet A contenant de l'eau qu'on laisse

Fig. 337. — Recherche toxicologique du chloroforme.

ler lentement, soit encore avec une trompe dont on le débit gazeux au moyen d'un robinet interposé. Les es étant ainsi disposées, si l'on fait fonctionner l'aspirateur, atmosphérique pénètre dans le ballon, et traverse le NM, puis le laveur T.

n introduit dans le ballon B les matières suspectes, préala-ent divisées et délayées dans l'eau de manière à former une llie claire, et on chauffe le ballon vers 40°, au bain-marie. s avoir porté au rouge sombre le tube NM, on fait agir l'as-teur, en ayant soin que le gaz ne passe que bulle à bulle dans veur T. Si les matières contiennent du chloroforme, on voit tôt l'azotate d'argent se troubler, par formation de chlorure gent aux dépens du chlore contenu dans le chloroforme. Ce

dernier, bouillant à 60°, possède à 40° une tension de vapeur considérable, qui assure son entraînement par l'air.

Il est utile de s'assurer préalablement que le liquide ne fournit pas de chlore ni d'acide chlorhydrique, en dehors de ceux qui proviennent de la destruction du chloroforme par la chaleur. A cet effet, avant de porter le tube NM au rouge, on fait passer le courant d'air dans le ballon, pendant quelques minutes, et on constate que le gaz n'entraîne aucune vapeur précipitant le nitrate d'argent. L'expérience étant faite ensuite sur la vapeur décomposée par la température rouge, on doit encore recueillir le chlorure d'argent et constater qu'il s'agit bien d'un chlorure et non d'un cyanure (§ 1440).

Enfin, pour se mettre à l'abri des causes d'erreur dues aux vapeurs du laboratoire, il est bon de faire précéder tout l'appareil d'un laveur F contenant une solution alcaline (fig. 337).

En opérant ainsi, on établit la présence d'un corps organique chloré et volatil, mais non pas d'une manière absolue celle du chloroforme : d'autres poisons anesthésiques, tels que l'éther méthyl-chlorhydrique, le bichlorure de méthylène, etc., donneraient un résultat semblable.

Quand le chloroforme est assez abondant pour être isolé en nature, on chauffe les matières dans un appareil distillatoire, après les avoir délayées dans l'eau : les premières portions de vapeur d'eau qui distillent entraînent tout le chloroforme. Une gouttelette de ce dernier, ajoutée à un mélange de soude en solution alcoolique et d'aniline, produit, sous l'influence de la chaleur, du *nitrile formique de l'aniline*, reconnaissable à son odeur repoussante. Une faible quantité de chloroforme, décomposée par la soude alcoolique, donne une liqueur qui renferme à la fois un chlorure (§ 1440) et un formiate (§ 1313).

1474. Acide oxalique. — Les matières que l'on soupçonne provenir d'un empoisonnement par l'acide oxalique, sont découpées en menus fragments, puis triturées au mortier et réduites à l'état de bouillie claire, en ajoutant, au besoin, de l'eau distillée. On évapore à sec, au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, et on reprend le résidu par de l'alcool fort, en agitant soigneusement. On verse sur un filtre, on distille la liqueur alcoolique au bain-marie (fig. 141, § 225), et on concentre le résidu, également

empérature du bain-marie. Si l'acide oxalique est abondant, stallise par refroidissement de la liqueur concentrée, mais ste fort impur. On ajoute à la liqueur, un excès d'acétate de e, puis du chlorure de calcium : l'acide oxalique, quand il xiste dans le mélange, forme de l'oxalate de chaux insoluble. i-ci, lavé à l'eau, puis mis en digestion avec de l'alcool ai- d'acide sulfurique, donne du sulfate de chaux insoluble et acide oxalique qui passe en dissolution dans l'alcool. Après ion et évaporation de la liqueur, on caractérise l'acide oxa- dans cette dernière par ses réactions ordinaires (§ 1440).

formation de l'oxalate de chaux et les propriétés de ce sel O), la production d'acide formique par chauffage de l'acide ésence de la glycérine (§ 1310 et § 1313), le dégagement le de carbone et d'anhydride carbonique par l'acide sulfu- concentré, la réduction du permanganate de potasse, la itation par l'azotate d'argent d'un oxalate d'argent blanc et ant par la chaleur après dessiccation, la volatilisation de e oxalique libre, sont les plus caractéristiques de ces ons.

nd l'acide oxalique existe à l'état de sel, soit d'oxalate acide asse qui est très toxique, soit d'un oxalate insoluble formé un contrepoison administré, craie ou magnésie, on re- e l'acide oxalique contenu dans ces composés quand, au encement du traitement qui vient d'être indiqué pour la rche de l'acide libre, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique atières, avant de les réduire en bouillie.

e faut pas oublier qu'un certain nombre d'aliments, l'oseille xemple, contiennent de l'acide oxalique.

75. Méthodes générales de recherche des alcaloïdes. — *Méthode de M. Stas.* — Ce mode d'analyse est le plus usité. siste essentiellement à mettre les alcaloïdes en dissolution l'alcool, par l'intervention d'un excès d'acide tartrique ou que, à décomposer cette solution par un alcali caustique ou naté, qui met l'alcaloïde en liberté; et enfin à enlever ce er de la liqueur au moyen de l'éther employé en quantité ante.

commence par séparer les parties solides et les parties li- es, qui composent la matière à analyser. Les liquides sont

acidulés par l'acide tartrique, puis évaporés au bain-marie jusqu'à siccité presque complète; le résidu est ensuite traité de la même manière que les substances solides. Ces dernières sont divisées en petits fragments, en se servant au besoin de ciseaux; on écrase la masse dans un mortier, on la triture avec deux fois son poids d'alcool pur et concentré, auquel on ajoute de 1 à 2 grammes d'acide tartrique, et on transvase le tout dans un ballon. En chauffant le mélange au bain-marie, on le maintient en digestion pendant une heure, à une température un peu inférieure à celle de l'ébullition de l'alcool, c'est-à-dire vers 70° ou 75°. On laisse refroidir, on filtre sur un linge et on exprime; le résidu est ensuite lavé à l'alcool concentré, et les liquides de lavage sont réunis à la première liqueur alcoolique; on filtre au papier.

On chasse alors l'alcool de la dissolution limpide. D'ordinaire, cela peut s'opérer sans inconvénient dans une capsule de porcelaine modérément chauffée au bain-marie, surtout si un courant d'air rapide entraîne sans cesse les vapeurs et empêche le liquide à évaporer de prendre la température du bain. Mais M. Stas pense que, pour éviter toute altération de l'alcaloïde recherché, on ne doit pas dépasser la température de 35°; on y arrive en exposant la liqueur sous une cloche à dessécher, au-dessus d'un vase large contenant de l'acide sulfurique, qui absorbe les vapeurs d'alcool (§ 261, fig. 156). Il est aussi exact et beaucoup plus expéditif de distiller les liqueurs alcooliques dans le vide, avec rentrée d'air (§ 245).

Si pendant l'évaporation le liquide abandonne une quantité notable de corps gras, sans attendre l'évaporation complète, on filtre sur un papier préalablement imbibé d'alcool; celui-ci arrête les graisses, qui ne le mouillent pas. On termine ensuite l'évaporation à basse température.

Après avoir chassé l'alcool, on continue encore l'évaporation pour éliminer l'eau apportée dans le mélange par la matière analysée, et on amène le résidu à la consistance d'extrait fluide. On reprend celui-ci par un peu d'eau, on introduit la liqueur dans un flacon, on ajoute du bicarbonate de soude pulvérisé, tant que ce sel détermine une effervescence, puis un volume d'éther pur égal à 4 ou 5 fois celui de la masse aqueuse. On bouche le flacon, on agite vivement, puis on laisse reposer. L'éther se

e de la solution saline et redevient peu à peu limpide ; on cante alors. On en abandonne une partie à l'évaporation anée, dans une capsule de porcelaine, sans oublier que ses rs sont combustibles. Le résidu qu'il laisse est examiné e il sera dit plus loin, pour reconnaître la nature du toxique enferme.

ns cependant, dès maintenant, que l'apparence présentée produit de l'évaporation fournit déjà des indications inté- tes. Quand ce résidu forme des stries et des gouttes hui- sur les parois de la capsule, quand une gouttelette chauffée une odeur forte et désagréable, on a affaire à un alcaloïde , tel que la nicotine et la conine. Dans ce cas, en raison de mité énergique des bases à isoler, il est bon d'assurer leur en liberté dans le mélange aqueux, par addition de 1 ou mètres cubes de lessive de potasse, et d'épuiser de nouveau éther.

. Certains alcaloïdes ne se dissolvant pas abondamment dans l'éther, on de répéter les agitations de la liqueur aqueuse avec de nouvelles tés de ce véhicule, jusqu'à ce que celui-ci décanté et évaporé ne laisse e résidu sensible. En opérant ainsi, on retrouve la morphine en même que les autres alcalis naturels, bien que cette base soit insoluble dans , à la condition cependant que l'épuisement par l'éther suive immé- ent l'addition de bicarbonate de soude, et que la liqueur éthérée qui are soit enlevée rapidement.

lleurs, si le traitement a été lentement conduit, on peut retirer la mor- du mélange aqueux, après séparation de l'éther, en l'épuisant de la manière par l'éther acétique, qui dissout bien la morphine.

tefois la faible solubilité de certains principes toxiques dans l'éther un inconvénient, on a proposé de remplacer ce dissolvant par d'autres : l amylique, mais surtout le chloroforme qui est aisément volatilisable, nent des avantages à ce point de vue. Avec le chloroforme, on isole les its qu'il dissout par évaporation. Il n'en est pas de même avec l'alcool que qui bout à une température élevée, et dont la volatilisation pour- ntraîner l'altération du produit : on agite l'alcool amylique, chargé loïdes et décanté, avec de l'eau acidulée à laquelle il cède les bases issout ; ce véhicule présente ici l'avantage de retenir les matières étran- dont il s'est chargé et que l'eau acidulée ne lui enlève pas ; il fournit un sel d'alcaloïde relativement pur.

alcaloïdes ou les principes toxiques qui les accompagnent ne sont pas, et, les seules substances qui passent en dissolution dans l'éther ou le oforme ; or les impuretés de toutes sortes, les corps gras et les matières antes particulièrement, masquent les propriétés des alcaloïdes à carac- r. On élimine en grande partie cette cause d'erreur en faisant précéder

le traitement au bicarbonate de soude par l'opération suivante : on neutralise presque complètement le liqueur acide par de la soude, en lui laissant par conséquent une faible réaction acide, puis on l'agite avec de l'éther parfaitement pur; celui-ci ne dissout pas les sels d'alcaloïdes qui restent dans l'eau, mais dissout les corps gras et les matières colorantes, ce qui purifie la liqueur aqueuse. Après décantation et renouvellement du même traitement jusqu'à ce que l'éther ne se colore plus, on procède à l'addition du bicarbonate de soude, et on continue comme il a été dit plus haut. On doit ajouter que certains glucosides toxiques, comme la *digitaline* et la *colchicine*, ainsi que des corps neutres également toxiques, comme la *picrotoxine*, passent dans l'éther de lavage et doivent y être recherchés. Avec le chloroforme ou l'alcool amylique, on peut opérer de même une purification préalable du mélange aqueux laissé acide.

D'ailleurs le traitement de M. Stass permet de faire des purifications analogues. Il suffit d'agiter avec de l'eau acidulée, l'éther provenant du premier traitement pour qu'il cède à cette dernière l'alcaloïde qu'il contient, tout en retenant les matières neutres dont il est chargé. En isolant la liqueur aqueuse en l'alcalinisant de nouveau et en la traitant par de l'éther pur, celui-ci se charge des alcaloïdes déjà fortement purifiés.

1477. 2° *Méthode de Flandin.* — Ce procédé est moins sensible que le précédent, mais il donne d'excellents résultats dès que la substance à rechercher existe en quantité notable.

On évapore les matières si elles sont liquides, on les divise finement si elles sont solides, puis on broie le tout et on l'épuise par de l'alcool à 85 centièmes, aiguisé d'acide sulfurique. Les liquides filtrés sont fortement chargés de matières étrangères; on y ajoute 1 gramme de tanin qui, en présence de l'alcool, ne précipite pas les alcaloïdes; on ajoute ensuite 15 à 20 grammes d'hydrate de chaux pulvérulent, et on agite le mélange dans un flacon bouché. Par le repos, la liqueur se sépare presque complètement décolorée. On filtre, on essore le résidu à la trompe, et on évapore la solution alcoolique. Le produit laissé par l'évaporation contient l'alcaloïde à l'état de liberté. On le reprend par un peu d'eau acidulée à l'acide sulfurique, on mélange intimement la solution avec 2 grammes de chaux et autant de sable siliceux lavé, et on évapore le tout à siccité. La poudre sèche obtenue est disposée dans un tube étiré, au-dessus d'un tampon d'amiante, et épuisée par l'éther, l'alcool, le chloroforme ou l'alcool amylique, en un mot par un dissolvant approprié à la nature de l'alcaloïde recherché, que l'on caractérise ensuite.

1478. Réactifs généraux des alcaloïdes. — Il est un certain nombre de réactifs qui donnent, avec les alcaloïdes, les uns des réactions colorées caractéristiques, les autres des composés insolubles permettant de séparer les alcaloïdes des corps avec lesquels ils se trouvent mélangés. Nous allons les énumérer, en donnant leur préparation et leurs principales propriétés.

Acide molybdique. — Solution de molybdate de soude dans l'acide sul

ncentré, à 5 milligrammes par centimètre cube. Ce réactif donne des ons avec certains alcaloïdes (M. Froehde).

e perchlorique. — Solution aqueuse de densité 1,13 à 1,14; elle à l'ébullition, avec divers alcaloïdes, une liqueur rouge présentant au scope des raies d'absorption caractéristiques (M. Fraude).

phospho-antimonique. — Liqueur obtenue en laissant tomber goutte e du perchlorure d'antimoine dans une solution d'acide phosphorique Schulze); elle donne, avec la plupart des alcaloïdes, même dans les s très étendues, des précipités floconneux, blanchâtres le plus souvent; arfois colorés, et fort insolubles, un peu moins cependant que les omolybdates correspondants (voy. plus bas).

e picrique. — Solution aqueuse saturée d'acide picrique. Elle préci- grand nombre d'alcaloïdes (M. H. Hager), mais non tous, à l'état de s. Ces derniers, traités par la soude, régénèrent l'alcaloïde libre.

bon. — Par contact prolongé, le charbon, et plus spécialement le noir enlève plus ou moins complètement les alcaloïdes à leurs solutions es (Rabourdin). Épuisé ensuite par l'alcool bouillant, le charbon cède rnier les alcaloïdes dont il est chargé.

re de bismuth et de potassium. — Solution d'iodure de bismuth dans e de potassium; on l'obtient en dissolvant, d'une part 27gr,2 d'iodure assium dans très peu d'eau, et d'autre part, 8 grammes de sous- de bismuth dans 20 centimètres cubes d'acide azotique de densité n mélangeant les deux liqueurs, en refroidissant fortement pour pro- le dépôt de la plus grande partie de l'azotate de potasse formé, orant ce dernier à la trompe, et en diluant le liquide de manière à er au volume de 100 centimètres cubes (M. Dragendorff). Cette solu- nne, avec la plupart des alcaloïdes, un iodure double insoluble, que ure décompose, mais qui peut être lavé à l'alcool. Le précipité donne ïde libre, quand on l'agite avec de la benzine, après l'avoir additionné le.

re de mercure et de potassium. — Solution obtenue en mettant en 10 grammes d'iodure de potassium et 100 grammes d'eau avec un 'iodure de mercure, agitant fréquemment et filtrant (M. Valser). Ce est très sensible; il précipite tous les alcaloïdes, même dans leurs ns très étendues. Il peut être remplacé par une solution de 13gr,546 de re de mercure avec 49 grammes d'iodure de potassium dans 1 litre M. Mayer). Le précipité, additionné de potasse et agité avec du chlo- e ou de l'éther, leur cède l'alcaloïde libre.

re de potassium ioduré. — Solution de 5 grammes d'iodure de potas- vec 1gr,27 d'iode dans 100 grammes d'eau (Wagner). Elle forme, s solutions acides d'alcaloïdes, des précipités brun marron.

phomolybdate de soude. — On précipite exactement du molybdate oniaque par du phosphate de soude, on lave soigneusement le préci- me, on le délaye dans l'eau et on le fait chauffer avec du carbonate

corps neutres également toxiques, comme la *picrotoxin*
de lavage et doivent y être recherchés. Avec le chlorof
lique, on peut opérer de même une purification préalab
laissé acide.

D'ailleurs le traitement de M. Stass permet de faire
logues. Il suffit d'agiter avec de l'eau acidulée, l'éther
traitement pour qu'il cède à cette dernière l'alcaloïde q
retenant les matières neutres dont il est chargé. En is
en l'alcalinisant de nouveau et en la traitant par de l'
charge des alcaloïdes déjà fortement purifiés.

1477. 2° *Méthode de Flandin.* — Ce procédé est n
précédent, mais il donne d'excellents résultats dès que l
cher existe en quantité notable.

On évapore les matières si elles sont liquides, on
elles sont solides, puis on broie le tout et on l'épuise pa
tièmes, aiguisé d'acide sulfurique. Les liquides filtrés s
de matières étrangères; on y ajoute 1 gramme de tani
l'alcool, ne précipite pas les alcaloïdes; on ajoute ensu
d'hydrate de chaux pulvérulent, et on agite le mélange
ché. Par le repos, la liqueur se sépare presque complè
filtre, on essore le résidu à la trompe, et on évapore la
Le produit laissé par l'évaporation contient l'alcaloïde
le reprend par un peu d'eau acidulée à l'acide sulfuriqu
ment la solution avec 2 grammes de chaux et autant de
et on évapore le tout à siccité. La poudre sèche obte
un tube étiré, au-dessus d'un tampon d'amiante, et épu
cool, le chloroforme ou l'alcool amylique, en un mot par
prié à la nature de l'alcaloïde recherché, que l'on cara

: de l'iode devient libre et brunit la liqueur, qui colore en
l'empois d'amidon et en violet le sulfure de carbone ; une
ion d'ammoniaque au mélange chargé d'iode ne le décolore
nais le rend au contraire presque noir. Le *chlorure d'or* est
à l'ébullition. L'*acide molybdique en solution sulfurique*
8) se colore en violet intense, qui passe au vert, au brun,
ne, puis redevient bleu violacé après vingt-quatre heures.
morphine neutralise les acides forts ; la potasse la préci-
e ses sels, mais redissout le précipité quand on l'ajoute en

plupart des réactions précédentes s'observent très nette-
uand on imprègne des bandelettes de papier à filtrer blanc
dissolution à essayer au point de vue de la morphine, et
après avoir fait sécher ces bandelettes, on les mouille
s réactifs précités.

O. Quinine. — La quinine, médicament très usité, se ren-
nt fréquemment dans les matières que l'on examine au
e vue des alcaloïdes toxiques, il est important de savoir
nguer. Elle s'isole aisément par la méthode de M. Stas
5), et se dépose sous la forme d'une poudre blanche, par
ration de la dissolution éthérée. Elle fournit les réactions
ites :
cide azotique concentré ne la colore pas à froid ; la
ur obtenue jaunit à chaud. Une solution de sel de quinine,
ionnée d'*eau de chlore*, ne change pas d'apparence, mais
levient verte quand on l'additionne ensuite d'*ammoniaque ;*
ue au mélange de sel de quinine et d'eau de chlore on
e, d'abord un peu de *ferrocyanure de potassium*, puis
ques gouttes d'*ammoniaque*, il se produit une belle colora-
rouge, qui passe peu à peu au brun et disparaît si l'on
duit de l'acide acétique dans le mélange.
quinine neutralise les acides forts. Ses sels en dissolution
l'eau sont fluorescents, s'il n'existe pas d'acide chlorhydri-
u de chlorure dans la liqueur ; ils sont précipités par les
s et par l'ammoniaque.

81. Strychnine. — Cet alcaloïde est séparé nettement des
res auxquelles il est mélangé, quand on suit le procédé de

M. Stas (§ 1475); toutefois sa solubilité dans l'éther est assez faible. Il est caractérisé par les réactions suivantes :

L'*acide azotique concentré* ne colore pas la strychnine pure, mais cette dernière est le plus souvent souillée de brucine, alcaloïde de même origine, et la moindre trace de celle-ci suffit pour donner une coloration rouge. L'*eau de chlore*, versée en abondance dans la solution de l'un des sels, donne un précipité blanc de strychnine trichlorée; si les liquides essayés étaient neutres, ils sont devenus fortement acides après la réaction de substitution, qui a engendré de l'acide chlorhydrique.

L'*acide sulfurique* concentré dissout la strychnine sans se colorer, mais si l'on ajoute au mélange une trace de divers réactifs oxydants, tels que le *bichromate de potasse*, le *permanganate de potasse*, l'*oxyde puce de plomb*, le *bioxyde de manganèse*, le *ferricyanure de potassium*, etc., il se produit une belle coloration violette, qui devient peu à peu lie de vin, puis jaune rougeâtre : on mélange la base et l'acide sur une soucoupe, puis on ajoute le réactif pulvérulent et on agite ; il est important que la base essayée ait été nettement débarrassée au préalable des azotates, des chlorures et de l'alcool, lesquels s'opposent à la réaction ; de plus, on doit éviter toute élévation de température.

La strychnine neutralise les acides forts. Les sels, en solution très diluée, ont une saveur amère insupportable. Ils sont précipités par la *potasse* et l'alcaloïde n'est pas soluble dans un excès de réactif; ils le sont également par l'*ammoniaque*, mais un excès de celle-ci redissout le précipité.

1482. Brucine. — La brucine peut être isolée comme la strychnine.

L'*acide azotique concentré* donne avec la brucine une solution rouge foncé, qui se teinte lentement de jaune à froid, et devient plus rapidement jaune à une douce chaleur ; le virage au jaune étant atteint, ce qui exige quelques minutes, si l'on ajoute au mélange du *protochlorure d'étain*, en solution diluée et non chargée d'acide libre, la coloration passe au violet ; il en est de même avec le *sulfhydrate d'ammoniaque*. L'*eau de chlore* colore les sels en rouge pâle ; en ajoutant ensuite de l'*ammoniaque*, la teinte vire au brun.

a brucine forme avec les acides forts des sels neutres solubles
s l'eau ; la *potasse* donne avec ces derniers un précipité blanc,
luble dans un excès de réactif; avec l'*ammoniaque*, le préci-
formé est huileux, soluble dans un excès de précipitant,
ristallisable au sein de l'eau, en s'hydratant.

483. Acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique cause des
oisonnements moins fréquents que ceux occasionnés par les
ures et surtout le cyanure de potassium. Qu'il soit libre ou
biné aux bases, on le recherche de la manière suivante :
n divise soigneusement les matières à analyser et on les dé-
dans de l'eau, de façon à former une bouillie claire. On
te au mélange de l'acide tartrique ou de l'acide phosphorique,
es qui ne détruisent pas l'acide cyanhydrique (§ 1373), mais

Fig. 338. — Recherche de l'acide cyanhydrique.

mposent les cyanures ; le mélange possédant ainsi une réac-
acide prononcée, on l'introduit dans une cornue tubulée C
338). Celle-ci, dont la tubulure bouchée porte un tube de
té droit *s*, est reliée par un bouchon percé à un tube coudé *t*,
conduira au fond d'un flacon F les vapeurs sortant de la cor-
Le bouchon fermant le flacon F est traversé par un second
t', qui fait communiquer l'appareil avec un laveur à boules B.
acon et le laveur contiennent tous deux une solution diluée
otate d'argent : dans le premier, le tube adducteur plonge
une hauteur de 4 ou 5 centimètres ; le second est destiné à
ter l'acide cyanhydrique qui pourra échapper au réactif con-
dans le flacon. On chauffe doucement la cornue sur un bain
sable, la présence des matières semi-solides rendant le chauf-
e direct délicat, et on porte à l'ébullition lente. Les vapeurs

d'acide cyanhydrique donnent avec l'azotate d'argent du cyanure d'argent blanc. Lorsque la quantité de ce dernier sel cesse d'augmenter dans le flacon, on laisse refroidir; on réunit ensuite le liquide du laveur à celui du flacon, puis on filtre pour isoler le cyanure d'argent, qu'on lave à l'eau distillée et qu'on sèche à 100°.

De l'acide chlorhydrique libre, provenant des chlorures qui peuvent exister dans les matières analysées, produirait un précipité semblable; il est donc indispensable d'examiner le composé argentique obtenu. Chauffé au fond d'un très petit tube bouché, le cyanure d'argent dégage du cyanogène, combustible avec une flamme pourpre, et laisse de l'argent métallique, mêlé de paracyanogène brun. Chauffé de même, avec une parcelle d'iode, il dégage des vapeurs d'iodure de cyanogène, qui se condensent en belles aiguilles incolores dans les parties froides du tube. Mouillé de sulfhydrate d'ammoniaque, puis desséché et repris par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, il donne, après filtration, une liqueur chargée de sulfocyanate; celle-ci se colore en rouge par le perchlorure de fer. Distillé avec de l'acide chlorhydrique, dans un très petit appareil, formé d'un tube à essais auquel on a adapté un tube coudé, il émet des vapeurs d'acide cyanhydrique, qu'on condense en plongeant le tube à dégagement dans un peu d'eau distillée; la solution obtenue présente les caractères de l'acide cyanhydrique libre.

Cette solution, étant additionnée de perchlorure de fer et de sulfate ferreux, puis de potasse en excès notable, donne un précipité de couleur sale; mais si l'on chauffe le mélange, et qu'on l'additionne d'acide chlorhydrique, les oxydes de fer précipités se redissolvent et laissent apparaître dans la liqueur acide la coloration du bleu de Prusse. Elle donne, par évaporation avec du sulfhydrate d'ammoniaque, du sulfocyanate, facile à caractériser par les sels de fer, comme il a été dit plus haut. Neutralisée par la potasse et chauffée avec de l'acide picrique, elle prend une belle coloration rouge, due à la formation d'isopurpurate de potasse. Enfin, elle colore en bleu un papier que l'on a imprégné de teinture alcoolique de gaïac, que l'on a desséché et que l'on vient de tremper dans une solution de sulfate de cuivre à 2 pour 1000 : la réaction se fait quand on expose le papier préparé à l'action des vapeurs émises par la liqueur; on ne doit pas

er cependant que les vapeurs ammoniacales bleuissent les
le cuivre, ce qui pourrait induire en erreur.

. Le cyanure de mercure ne présente ni les réactions ordinaires du
re, ni celles des cyanures. On peut le rechercher en épuisant les ma-
par l'eau, filtrant, saturant la liqueur d'hydrogène sulfuré qui préci-
mercure, filtrant de nouveau et caractérisant l'acide cyanhydrique
solution par les réactions indiquées plus haut; le mercure est re-
avec ses réactions normales, dans le précipité de sulfure.
efois, la présence de l'hydrogène sulfuré dans la solution d'acide cyanhy-
troublant les résultats fournis par quelques réactifs, il est préférable
tre les liqueurs filtrées, provenant du traitement des matières sus-
en contact prolongé avec des lames de fer, après les avoir acidulées
ement par l'acide sulfurique : l'hydrogène, engendré par le fer et
précipite le mercure et transforme le cyanogène en acide cyanhydri-
e dernier est ensuite reconnu dans le liquide à la manière ordinaire ;
au mercure, il s'est déposé à l'état métallique sur le fer.

MÉTHODES GÉNÉRALE

1485. Les opérations sur lesquelles se fonde l'
peuvent différer, en principe, de celles mises en us
ration et l'étude des composés chimiques, soit dans
elles se distinguent surtout par les précautions spé
est indispensable, en effet, qu'aucune déperdition
fasse, qu'aucune impureté ne se mélange avec lui
auxquels il est soumis. Ce résultat ne peut évidem
les réactions sont convenablement choisies, mais il
soin minutieux, de l'exactitude scrupuleuse et de la
l'opérateur met à exécuter des traitements toujou
du milieu dans lequel il travaille, de l'attention
aucune manœuvre inutile, de la fidélité avec laque
fournies par les auteurs des procédés qu'il appliqu
quelques gouttes de liquide renversées ou une par
entraîne la perte des opérations effectuées : l'analys
en la poursuivant, on serait sans confiance dans le
faites pour apprécier l'importance de la perte n
des données vagues.

En analyse quantitative, un résultat isolé est
inaperçu pouvant être survenu pendant la durée de
dance des résultats de deux opérations au moins e
pour que l'on puisse accorder confiance aux chif
généralement avantageux d'exécuter simultanément

naison dans lequel il est engagé, on l'isole et on le pèse; si le mélange combinaison ont été pris en quantité déterminée, on connaît ainsi le rt de poids existant entre l'élément considéré et le mélange ou la com-son qui le renferme. A la vérité, peu d'éléments ont des propriétés qui tent à une séparation exacte, sans perte comme sans addition d'impu-nais il est d'ordinaire possible de séparer un corps simple sous la forme e ses dérivés de composition bien connue, et choisi parmi ceux dont opriétés permettent le mieux d'atteindre le but proposé : si l'on déter-e poids de ce dérivé, fourni par une prise d'essai pesée de la matière ée, comme on connaît sa composition, un calcul très simple suffit pour ter au poids de l'élément lui-même le résultat obtenu.

t ainsi, par exemple, que, s'il s'agit de doser le cuivre dans du carbo-e cuivre, on peut prendre un poids déterminé de ce sel, le décomposer acide sulfurique dilué, déposer par électrolyse la totalité du cuivre à métallique, et peser celui-ci; mais on peut aussi transformer à chaud, alcali, le sulfate de cuivre en bioxyde, qui est ensuite lavé, séché et Comme on sait qu'un équivalent de cuivre, ou 31,75 de cuivre, donne +8 = 39,75 d'oxyde CuO, il suffira de multiplier le poids d'oxyde trouvé $\frac{31,75}{39,75}$ pour avoir le poids du cuivre contenu dans la prise d'essai analysée.

lupart des opérations pratiquées en analyse pondérale ont été indi-d'une manière générale dans le Livre I; en traitant du dosage des nts éléments, on fera les observations auxquelles donne lieu leur appli-à chaque cas particulier.

alyse par les pesées est, en réalité, la base de toute l'analyse chimique. Lavoisier, elle a établi les données sur lesquelles repose la science ue elle-même; elle fournit, entre des mains exercées, des résultats précision remarquable. Son seul inconvénient est d'exiger un travail gé. L'analyse volumétrique est plus expéditive; mais elle est rarement xacte, et surtout elle ne peut se suffire à elle-même, son point de devant toujours être établi par l'analyse pondérale.

. *Prise d'essai.* — Les matières soumises à l'analyse pondérale doivent, lable, être desséchées (§ 269). Si elles restaient chargées d'humidité, la e l'échantillon sur lequel on opérera, c'est-à-dire de la prise d'essai, verait faussée par l'eau mélangée, et l'analyse, portant en réalité sur un e matière indéterminé, ne pourrait conduire à aucun résultat valable. que l'analyse a pour objet un corps homogène, le prélèvement de l'échan-e fait sans précaution spéciale. Il n'en est plus de même quand il s'agit anges hétérogènes : il faut, en effet, que la composition de la prise représente exactement celle de la masse tout entière; la réalisation e condition indispensable présente, dans la pratique, certaines diffi-. Quand la nature du produit analysé le permet, on le pulvérise fine-on mélange exactement la poudre obtenue, et on peut dès lors consi-celle-ci comme sensiblement homogène. Mais, quelle que soit la nature duit, cette manière d'opérer ne convient que lorsqu'il s'agit de faibles ités; elle est tout à fait inapplicable aux grandes masses que l'industrie

met en œuvre et dont l'analyse chimique est un problème couramment pos
Dans ces derniers cas, on prélève sur la masse, en des points très nombreux
et convenablement répartis, une petite quantité de produit, on réunit le tout,
on le pulvérise, on mélange exactement la poudre, et on prélève sur cette
dernière l'échantillon à analyser.

D'ordinaire, les opérations de l'analyse pondérale ne doivent porter que
sur de faibles quantités de matière. Presque toutes ces opérations, et en par-
ticulier le traitement et le lavage des précipités, ne peuvent, en effet, être
exacts que si on les pratique sur peu de substance à la fois. D'ailleurs, la
sensibilité des balances dépasse de beaucoup les limites d'exactitude que
comporte la pratique de l'analyse, de telle sorte que la faiblesse des prises
d'essai, si elle n'est pas poussée trop loin, ne présente aucun inconvénient.
De plus, en même temps qu'on gagne en exactitude, on exécute plus rapi-
dement les opérations lorsqu'elles portent sur de faibles quantités seulement.

En général, les prises d'essai doivent être telles que les substances pesées
dans les dosages présentent un poids compris entre 2 et 6 décigrammes.

1488. ANALYSE VOLUMÉTRIQUE. — Les méthodes qui procèdent par la me-
sure des volumes ne sont devenues d'un usage général que depuis peu de
temps. Elles consistent, en principe, à effectuer sur la matière à analyser,
avec un réactif convenablement choisi et ajouté peu à peu, une réaction dont
il est possible de reconnaître le terme, par le changement de coloration que
le réactif, dès qu'il est introduit en excès dans le mélange, fait éprouver à
une substance colorée mise en présence; le réactif en question étant pris
sous la forme d'une dissolution dont la teneur, autrement dit *le titre*, est
connue, on peut apprécier le poids sous lequel il a dû intervenir pour
accomplir la réaction, par le volume de la *liqueur titrée* qu'il a fallu em-
ployer pour changer la coloration.

C'est ainsi que pour doser la potasse contenue dans une lessive de potasse,
par exemple, on verse dans une quantité mesurée de cette lessive, préala-
blement additionnée de teinture de tournesol, une dissolution d'acide sul-
furique contenant un poids connu d'acide par litre. Dès que la totalité de
la potasse est saturée, la plus faible quantité de liqueur acide que l'on ajoute
encore fait virer au rouge la couleur du tournesol, et indique le terme de la
réaction. Si l'on a versé l'acide avec une burette graduée (§ 40), on lit le
volume de liqueur employé. On peut dès lors calculer le poids d'acide qui cor-
respond à ce volume ; or ce poids est équivalent à celui de la potasse à doser.

Les méthodes volumétriques sont surtout avantageuses quand on a un grand
nombre d'analyses semblables à effectuer, une même liqueur titrée et des
appareils disposés une fois pour toutes pouvant servir constamment. Elles
permettent alors d'opérer avec une grande rapidité.

D'autre part, les réactions sur lesquelles on peut les fonder manquent d'or-
dinaire de généralité et sont forcément en nombre limité; ces réactions
doivent, en effet, être instantanées ou à peu près, et se prêter aux diverses
conditions qu'exige la pratique, notamment à l'intervention d'un phénomène
indicateur, que celui-ci soit dû à une substance ajoutée ou, plus directement,
à l'une des matières réagissantes elles-mêmes.

outre, l'exactitude des résultats dépend évidemment de la précision aquelle a été faite l'analyse pondérale qui a servi, soit à établir la te- des liqueurs titrées employées, soit à reconnaître la pureté des s dont on a composé ces mêmes liqueurs.

n la mesure des volumes comporte des causes d'erreur beaucoup plus euses que la détermination des poids. Tout d'abord, il est indispen- ue les vases mesureurs soient gradués avec exactitude et, par consé- que leurs graduations soient parfaitement concordantes entre elles : st là une condition que remplissent très rarement les vases gradués du rce ; l'opérateur qui prétend à quelque précision doit graduer lui-même, au moins vérifier, les vases mesureurs dont il se sert, ce qui exige un temps, la fragilité et par suite la consommation des instruments de tant données. De plus, on a vu ailleurs que la température exerce une importante sur l'exactitude du mesurage des liquides, par la dilatation ses et surtout par celle des liquides (§ 30), ainsi que par les variations apporte capillairement dans les volumes que fournissent les vases ou gradués par écoulement.

conditions dans lesquelles le mesurage des liquides doit être fait, ont iquées plus haut (§ 26 et suivants). Quant aux réactions utilisées et icateurs colorés avec lesquels on apprécie leur accomplissement, ils avec les dosages à effectuer, et il en sera parlé à propos de chaque t.

efois, il est deux modes de dosages volumétriques, qui sont applicables à tout un groupe de composés, soit aux bases, soit aux acides, et qui ent ainsi à une généralisation. Nous les exposerons en premier lieu et suivants).

. *Liqueurs titrées et liqueurs normales.* — Il résulte de ce qui a plus haut que la préparation de liqueurs contenant un poids de réactif ment connu, précède toute autre opération ayant pour but l'analyse étrique.

liqueurs, à teneur établie avec précision, peuvent avoir une concentra- elconque, mais voisine cependant de celles qui se prêtent le mieux à tique de l'analyse; elles sont alors nommées *liqueurs titrées*. Elles nt, au contraire, renfermer, dans 1 litre, le réactif sous un poids égal i de son équivalent; dans ces conditions, on les désigne sous le nom *queurs normales*. Quand une telle concentration est jugée trop forte, usage de *liqueurs demi-normales* ou au demi-équivalent, et de *liqueurs nes*, ou au dixième d'équivalent. Pour les travaux scientifiques, les urs titrées sont en général préférées; leur préparation comporte d'au- plus de précision qu'elle est plus simple; leur seule infériorité est de pliquer, bien faiblement il est vrai, le calcul qui termine l'analyse. Les urs normales sont surtout avantageuses pour les dosages à effectuer en d nombre, sur un même genre de produits, ainsi que cela arrive dans ustrie; elles permettent alors de faire usage de barèmes supprimant calcul, ou d'établir la valeur d'un coefficient constant, par lequel il suffit ite de multiplier le chiffre trouvé pour donner au résultat la forme voulue.

I. — ALCALIMÉTRIE

1490. Liqueurs alcalimétriques. — Le dosage volumétrique des alcalis se fait au moyen de liqueurs acides titrées ou normales. Les acides les plus employés sont l'acide sulfurique (Gay-Lussac), l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique (M. Mohr).

L'acide sulfurique offre l'avantage d'agir énergiquement sur les réactifs colorés, ce qui permet d'apprécier nettement le terme des réactions. Il est de plus très stable, et le titre des liqueurs qu'il forme reste invariable, quand on conserve celles-ci dans des vases bien bouchés. D'autre part, cet acide est tellement avide d'eau, qu'on ne l'a pas couramment dépourvu d'eau en excès; il est dès lors impossible d'en prendre un poids fixé pour préparer un volume donné de liqueur, et il faut procéder sur la solution préparée un peu au hasard à des dosages directs, par voie de pesées. Cela est sans inconvénient quand il s'agit de préparer une dissolution titrée, mais complique notablement la production des liqueurs normales, celles-ci devant être ensuite ramenées à un volume fixe, calculé d'après la teneur réelle du mélange en acide.

L'acide chlorhydrique a sensiblement les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que l'acide sulfurique. Toutefois sa volatilité peut être une cause spéciale d'altération du titre des liqueurs.

L'acide oxalique s'obtient aisément à l'état de pureté (§ 1338); ses cristaux, qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation, ne sont ni efflorescents, ni déliquescents, et se conservent sans s'altérer; ses solutions aqueuses sont assez stables et ne se chargent pas de moisissures, comme le font celles de la plupart des autres acides organiques; enfin l'acide oxalique n'est pas volatil, et il agit assez nettement sur les réactifs colorés. Ces propriétés permettent d'en peser directement et exactement un poids déterminé, qui fournit une liqueur normale par simple dissolution.

1491. *Acide sulfurique titré.* — La teneur en acide des liqueurs alcalimétriques doit varier avec la nature des dosages pour lesquels on les emploie, une concentration faible se prêtant mieux à des dosages délicats, effectués sur de petites quantités, et une concentration plus grande convenant davantage en cas contraire. On prépare toutes ces liqueurs de la même manière.

On pèse un poids d'acide sulfurique pur et concentré, supérieur de 1/10 environ à celui que doit contenir le volume de liqueur à préparer, 1 litre par exemple. On verse cet acide, en agitant, dans de l'eau distillée qui garnit aux deux tiers, ou à peu près, une carafe jaugée de 1 litre (fig. 9, § 57); après refroidissement complet du mélange homogène, on verse de l'eau distillée dans la carafe, en agitant à plusieurs reprises, et on s'arrête au moment où le plan de la surface liquide est en concordance avec le trait de jauge. On agite une dernière fois pour rendre parfaitement homogène le contenu de la carafe. La teneur en eau de l'acide employé n'étant pas connue avec précision, il faut déterminer exactement le titre de l'acide dilué.

éthode la plus précise et la plus simple consiste à prélever au moyen ipette jaugée (§ 33) 10 centimètres cubes de la liqueur, et à y doser alement l'acide sulfurique par transformation de celui-ci en sulfate de qu'on lave, qu'on recueille, qu'on dessèche et qu'on pèse (§ 1519). Le ge de la liqueur à doser doit être fait avec toute la précision possible, isinage de 15° (§ 30). Après deux dosages concordants, on inscrit sur te du flacon le poids exact d'acide sulfurique contenu dans 1 centi- ube de la liqueur, en spécifiant si ce poids se rapporte à l'acide (SO^3,HO) ou à l'acide supposé anhydre (SO^3).

nserve l'acide titré dans des flacons bien bouchés, qu'on agite avant ver une partie de leur contenu; on rétablit ainsi l'homogénéité de la roublée souvent par la condensation de la vapeur d'eau sur la paroi de

. *Acide sulfurique normal.* — L'acide sulfurique ($S^2H^2O^8 = 98$) étant ue, et la liqueur normale devant renfermer une quantité d'acide qui xactement 1 équivalent d'alcali, 1 litre de cette liqueur doit contenir ent une demi-molécule, c'est-à-dire 49 grammes d'acide sulfurique = 49), ou 40 grammes d'anhydride ($SO^3 = 40$).

préparer cette liqueur, on opère d'abord comme pour obtenir l'acide ue titré (§ 1491), mais en forçant davantage le poids d'acide pur et ré, en prenant 58 ou 60 grammes de cet acide, par litre d'acide normal rer. On prélève avec une pipette 10 centimètres cubes du mélange , on les laisse tomber dans un petit matras taré et bouché, puis on ine leur poids, et on y dose enfin l'acide sulfurique à l'état de sulfate yte (§ 1519). Après deux opérations ayant donné des résultats concor- soit $10^{gr},054$ le poids moyen des 10 centimètres cubes de liqueur, et 6 celui de l'acide sulfurique $S^2H^2O^8$ contenu dans 1 litre. Il s'agit de le mélange pour l'amener au titre normal, soit 49 grammes par litre. t donné que 1000 centimètres cubes de la dissolution contiennent 6 d'acide, le volume V de la même dissolution, qui renferme 49 gram- acide, est $V = \frac{1000 \times 49}{50,256} = 975$ centimètres cubes, car on a la propor- $\frac{000}{,256} = \frac{V}{49}$. Or, si le poids des 10 centimètres cubes de la dissolution en on est $10^{gr},054$, les 975 centimètres cubes pèsent $\frac{975 \times 10,054}{10} = 980^{gr},265$. e bonne balance, on tare une carafe jaugée de 1 litre, on y pèse exac- $980^{gr},3$ de la dissolution et on achève de remplir avec de l'eau distillée. lange obtenu renferme 49 grammes d'acide par litre.

se contente souvent de mesurer 1 litre du premier mélange acide, on a dosé sans prendre le poids de la prise d'essai, et de com- le volume K auquel il faut l'amener pour qu'il ne renferme plus que mmes d'acide par litre. En conservant le même exemple, ce volume $\frac{50,256 \times 1000}{49} = 1025,6$ centimètres cubes, puisqu'on a la propor- $\frac{K}{,256} = \frac{1000}{49}$. Au moyen d'une burette graduée (§ 40), on mesure $- 1000 = 25,6$ centimètres cubes d'eau, on les introduit dans un vase

de 1 litre 1/2, on ajoute 1000 centimètres cubes, exactement mesurés, du premier mélange acide, on agite, on rince avec le produit obtenu la carafe jaugée qui a servi à effectuer le mesurage, et on réunit de nouveau la totalité de la liqueur dans le plus grand vase. Après plusieurs lavages semblables, faits avec le second mélange lui-même et en ayant soin de n'en pas perdre la moindre trace, on obtient l'acide sulfurique normal.

Comme on le voit, l'ajustement d'une liqueur normale comporte des opérations délicates, qui n'existent pas pour la préparation des liqueurs titrées. Aussi est-il nécessaire de contrôler son exactitude. On y parvient rapidement en comparant, par un essai acidimétrique (§ 1499), cette liqueur à un acide titré; mais il est préférable d'y doser pondéralement l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. On écrit ensuite sur l'étiquette du flacon la teneur exacte en acide, ce qui permet d'apprécier l'erreur commise et même, dans certains cas, de rectifier cette erreur par le calcul, la liqueur normale n'étant plus alors qu'une liqueur titrée.

On peut contrôler l'exactitude de l'acide normal au moyen de la solution normale de carbonate de soude (§ 1498), en faisant un dosage acidimétrique (§ 1499) : les deux liqueurs doivent se neutraliser à volumes égaux. La même méthode peut s'appliquer également au dosage qui précède l'ajustement de l'acide sulfurique normal, le poids de l'acide (SHO^4) étant à celui du carbonate de soude sec comme 49 : 53.

On se borne parfois, pour obtenir l'acide sulfurique normal, à peser 49 grammes d'acide sulfurique, pris aussi concentré que possible, de les mélanger avec de l'eau dans une carafe jaugée de 1 litre, puis, après refroidissement, de compléter le volume en versant de l'eau jusqu'au trait de jauge. On concentre l'acide pur, destiné à cet usage, en le maintenant en ébullition dans une capsule de porcelaine pendant un certain temps, puis en le laissant refroidir à l'abri de l'air. M. Marignac a montré que cet acide retient toujours un léger excès d'eau.

1493. *Acide chlorhydrique titré et acide chlorhydrique normal.* — Ces liqueurs se préparent comme les solutions correspondantes d'acide sulfurique; on dose pondéralement l'acide sous forme de chlorure d'argent (voy. § 1527).

1494. *Acide oxalique normal.* — L'acide oxalique étant bibasique, la liqueur normale doit contenir par litre la quantité correspondante à 1 équivalent de potasse ou de soude, c'est-à-dire une demi-molécule. Lorsqu'il est pris sous forme cristallisée, son poids moléculaire est $C^4H^2O^8 + 4\,HO = 126$; par suite 1 litre de liqueur normale doit en renfermer 63 grammes.

On pèse donc exactement 63 grammes de cristaux purs et secs, mais non effleuris, on les place avec quelques centaines de grammes d'eau distillée dans une carafe jaugée de 1 litre, et on agite. Après dissolution et refroidissement de la température normale, on emplit la carafe jusqu'au trait de jauge, on agite de nouveau. L'exactitude des résultats dépend uniquement de la pureté des cristaux employés.

La solution doit être conservée à l'abri des rayons solaires directs,

n bien bouché, qu'on agite avant de prélever une partie de la liqueur, mélanger de nouveau l'eau condensée sur les parois du vase.

INDICATEURS COLORÉS. — On donne ce nom aux réactifs qui servent ier le terme de la réaction dans l'alcalimétrie et dans l'acidimétrie. ste un grand nombre de matières colorantes susceptibles de remplir e; chacune d'elles présente des avantages dans quelques cas parti- Nous ne parlerons ici que de celles qui s'emploient le plus généra-

s utilise, soit en les ajoutant directement aux mélanges en réaction, les absorbant dans un papier, que l'on mouille ensuite avec une es liquides dont il s'agit de reconnaître l'état d'acidité ou d'alcalinité. ge des papiers n'est recommandable que pour les liqueurs très forte- olorées d'ailleurs, et dans lesquelles le changement de nuance de eur n'est pas visible aisément.

inture de tournesol sensible (§ 1393) est le meilleur des réactifs de e. Pour les dosages précis, on l'introduit en quantité constante dans is; on maintient ainsi invariable l'excès de réactif qu'il est nécessaire r pour faire virer la couleur, et les expériences restent plus exacte- mparables. Ses indications sont moins nettes en présence des acides (acide carbonique, acide borique, etc.). Son emploi ne laisse vérita- t à désirer que lorsqu'on opère à la lumière artificielle (§ 1393).

ce dernier cas, on peut la remplacer par la *teinture de cochenille*. s'obtient en faisant macérer longtemps 2 grammes de cochenille en- is 150 grammes d'alcool à 25 centièmes, et filtrant. L'acide carminique, tient cette teinture, colore l'eau en rouge jaunâtre; les alcalis font la couleur au violet, tandis que les acides rétablissent ensuite la teinte jaunâtre primitive. La teinture de cochenille, si elle était préparée l'alcool concentré, précipiterait par l'eau et troublerait les liqueurs es auxquelles il faut l'ajouter pour effectuer le dosage. Le change- couleur de ce réactif se voit mieux encore à l'éclairage artificiel qu'à ère du jour, mais, d'autre part, le rouge de la cochenille n'est pas sen- l'action des acides et des bases faibles.

inture de campêche est en réalité une décoction de bois de campêche, lle on ajoute 2 fois son volume d'alcool, et que l'on conserve à l'abri mière, après l'avoir filtrée. Ajoutée en petite proportion à l'eau pure au acidulée, elle donne une liqueur jaune-citron, que les alcalis colo- rouge foncé et que les acides ramènent au jaune.

taléine du phénol est assez fréquemment usitée aujourd'hui. Elle est e en liqueur neutre ou acide, et prend une couleur rouge très vive influence de la plus faible trace d'alcali. On la met en solution alcooli- ndue et on ajoute aux essais quelques gouttes de cette dernière. La ine du phénol se conduit avec beaucoup d'acides organiques comme es acides forts; elle permet en outre d'opérer à la lumière artifi-

bleu soluble (marque C. 4. B de M. Poirrier) en solution dans l'eau au), est encore un réactif sensible : il rougit par l'action des bases caus-

nesol sensible. D'autre part, on garnit de
(acide sulfurique, acide chlorhydrique, a
rette graduée (§ 40), en faisant coïncide
avec la division 0. Déposant le matras ou
objet blanc, une feuille de papier ou mieux
on l'agite doucement, et on y fait tomber go
acide. On voit bientôt, au voisinage du point
la liqueur bleue virer au rouge sur un e
large; on opère dès lors avec précaution,
velle goutte de réactif que lorsqu'on s'est
du vase n'a pas été coloré en rouge par
après mélange exact. Il arrive un momen
queur acide, ajoutée en plus, produit brus
de couleur. On s'arrête aussitôt et on lit s
de liqueur alcalimétrique qu'il a fallu faire
précis de la réaction a été dépassé, on re
sur 10 nouveaux centimètres cubes de lic
ce que le résultat ne prête à aucune hés
dosages sont d'ailleurs plus rapidement pra
puisqu'on peut ajouter d'un seul coup la p
liqueur titrée, sans craindre d'atteindre la

Soit V le volume de liqueur alcalimétriq
tralisation, soit P le poids d'acide contenu
de cette liqueur. Le poids d'acide emplo
d'alcali renfermé dans les 10 centimètres c

le liqueur, ou divisé par 10 s'il s'agit de connaître le poids
nu dans 1 centimètre cube.

au lieu d'une simple liqueur titrée, on s'est servi d'une
ur normale, le calcul est encore plus simple. Chaque centi-
e cube de cette liqueur contient 1/1000 d'équivalent d'acide
utralise 1/1000 d'équivalent d'alcali, soit $\frac{e}{1000}$; il suffira
de multiplier par cette fraction le volume de liqueur nor-
employé, pour avoir le poids d'alcali contenu dans les 10 cen-
res cubes de liqueur analysés.

ur simplifier, nous avons supposé que l'hydrate alcalin dosé
pur. Si, comme il arrive d'ordinaire, il était plus ou moins
naté, cela n'apporterait au dosage alcalimétrique aucun
gement capital : l'acide carbonique mis en liberté se combi-
t d'abord au carbonate, pour le changer en bicarbonate,
bientôt, l'arrivée de la liqueur titrée se poursuivant, il se
gerait à l'état d'anhydride carbonique gazeux. Dans ces
tions, ce dernier présente l'inconvénient de donner au tour-
la teinte rouge vineux, couleur intermédiaire entre le rouge
bleu, dont la production rend moins tranché le changement
nance qui marque le terme de la réaction. On supprime
lètement cette incertitude en opérant la saturation dans
iqueur bouillante; à la température de l'ébullition, les bi-
nates sont détruits, le gaz carbonique est expulsé, et le
e reprend la simplicité qu'il possède avec les alcalis purs de
nate.

utons que l'emploi du bleu soluble (§ 1495) permet de
l'alcali libre, sans tenir compte de l'alcali carbonaté, ce
r n'agissant pas sur l'indicateur.

'alcali à doser est à l'état solide, on en pèse un poids donné
on dissout dans l'eau, et l'on opère ensuite sur la totalité de
ieur, comme il vient d'être dit. On rapporte alors le résultat
natière solide. Les bases terreuses, qui bleuissent nettement
rnesol, pourraient, à la rigueur, être dosées ainsi; mais
aible solubilité rend le plus souvent l'opération difficile,
aut mieux employer la méthode indirecte.

7. Essai alcalimétrique indirect. — Ce mode d'essai
Mohr) élimine tous les inconvénients dus à l'acide carbo-

rieure à celle dont l'alcali est présumé équi
timètres cubes d'acide normal ; on l'introd
un matras ou dans un vase à précipitation
10 ou 20 centimètres cubes d'acide normal
ture de tournesol sensible. Celle-ci se
l'acide a bien été pris en excès ; quand l
solide et peu soluble, on doit attendre, pou
sa dissolution soit complète. On porte
quelques instants, pour chasser, s'il y a li
Il reste ensuite à doser l'acide en excès. O
précautions qui seront indiquées plus loi
avec une burette la solution alcaline norm
goutte de cette dernière ramène au bleu le

Il est plus commode de se servir de d
l'une contenant l'acide normal, l'autre l'alc
plus facile de faire agir l'acide en quantité
duit traité. Après avoir ramené la colora
normal, on lit sur chacune des burettes les
normales employées. Ces deux liqueurs nor
à volumes égaux, si du volume de l'acide
celui de l'alcali normal, la différence est évi
volume d'acide normal que l'on aurait trou
et le résultat se calcule ensuite comme
(§ 1496).

Si au lieu de liqueurs normales, on

de liqueurs alcalines titrées ou normales. Les matières alcalines les
sitées sont les hydrates de potasse, de soude ou de baryte, et les carbo-
alcalins. Les indicateurs colorés qui conviennent pour l'acidimétrie sont
mes que pour l'alcalimétrie.

sse titrée. — On prend un poids de potasse pure, correspondant à la
tration de la liqueur que l'on veut préparer, on le dissout dans l'eau
e, puis, après refroidissement, on complète le volume nécessaire et on
ge. Cette méthode donne quelquefois des liqueurs dont la richesse est
éloignée de celle à atteindre, à cause des proportions d'eau très varia-
e retient la potasse fondue; il vaut mieux ajuster grossièrement la
n au titre voulu, en se servant de densimètre (§ 780). Il est avantageux
oyer de la potasse aussi peu carbonatée que possible.
étermine le titre exact de la solution au moyen de l'acide sulfurique
Dans ce but, on prend, avec une pipette jaugée, 10 ou 20 centimètres
de cet acide, on ajoute 10 gouttes de teinture de tournesol sensible,
laisse tomber la liqueur alcaline, préalablement placée dans une bu-
raduée. Au moment où une goutte ajoutée en plus bleuit le tournesol,
sure le volume de liqueur employé : le poids de potasse ($KHO^2 = 56$)
ntient est équivalent à celui de l'acide ($SHO^4 = 49$). Ce dernier S
onnu, celui de la potasse P est avec lui dans le rapport des équiva-
$\frac{S}{P} = \frac{49}{56}$; P est donc égal à $S\,\frac{56}{49} = S \times 1{,}14285$. Un simple calcul de
tions donne ensuite la teneur en potasse du litre de liqueur.

sse normale. — Pour obtenir la potasse normale, on fait une solution
sse pure, d'une densité voisine de 1,06 à 1,07, on y dose avec soin la
comme il vient d'être dit, puis on la dilue de manière à l'ame-
a teneur, par litre, de 56 grammes de potasse hydratée (KHO^2) ou de
mmes de potasse anhydre (KO). Cette dernière opération se fait en
les méthodes indiquées pour l'ajustement de l'acide sulfurique
(§ 1492).

Ze titrée et soude normale. — La préparation de ces liqueurs ne dif-
s de celle des liqueurs potassiques correspondantes. Toutefois l'équi-
de l'hydrate de soude ($NaHO^2 = 40$) doit remplacer celui de la potasse
s calculs.

de baryte titrée. — L'eau de baryte présente l'avantage de ne pas
dre le carbonate que l'acide carbonique de l'air forme avec la base
contient; la liqueur limpide donne donc une réaction très nette avec
icateurs colorés. D'autre part, la séparation à l'état de carbonate d'une
ne proportion de la baryte qui la forme, oblige à des titrages fréquem-
répétés. Elle se prépare à la manière ordinaire (§ 885) et se titre comme
asse.

bonate de soude titré. — Le carbonate de soude est obtenu en cristaux
grande pureté. On dessèche ces cristaux, d'abord en les chauffant dans
apsule de porcelaine jusqu'à solidification, après fusion aqueuse, puis
portant au rouge sombre, dans une capsule de porcelaine ou de platine.

Avant refroidissement complet, on enferme le sel dans un matras bouché, le refroidissement étant ainsi effectué à l'abri de l'humidité, on pèse le matras, puis on laisse tomber dans une carafe jaugée de 1 litre une certaine partie de son contenu, on le ferme de nouveau et on le pèse une seconde fois : la différence entre les pesées est le poids du carbonate de soude pur et sec employé. On dissout le sel dans l'eau distillée et, après rétablissement de la température normale, on achève de remplir d'eau la carafe jusqu'au trait de jauge. La teneur de la liqueur ainsi préparée est donc connue directement ; elle peut être vérifiée avec un acide titré.

Carbonate de soude normal. — Le carbonate de soude pur et sec est surtout avantageux pour préparer par pesée directe une liqueur normale. L'équivalent de ce sel anhydre étant 53, on en pèse 53 grammes, on les introduit dans une carafe de 1 litre, on les dissout dans l'eau et, après rétablissement de la température normale, on complète le volume de 1 litre. Gay-Lussac a fait de cette liqueur normale le point de départ de l'alcalimétrie et de l'acidimétrie : il s'en servait pour le titrage des liqueurs acides. Une cause d'erreur peut entacher les résultats : elle porte sur l'humidité de l'air que le sel absorbe pendant la pesée ; elle est annulée, ou à peu près, si l'on opère avec rapidité et dans une cage de balance bien desséchée. La liqueur titrée de carbonate de soude, préparée comme il a été dit plus haut, ne donne pas lieu à cette cause d'erreur.

Le carbonate de soude normal ou titré présente l'inconvénient d'exiger quelques précautions pour éviter les incertitudes causées par l'action de l'acide carbonique sur les indicateurs colorés : tous deux doivent être employés à chaud.

1499. Essai acidimétrique. — Pour doser un acide fort dans une solution aqueuse de ce corps, on prélève 20 centimètres cubes de la solution, au moyen d'une pipette jaugée, et on les laisse tomber dans un matras ou mieux dans un vase à précipitations chaudes ; on ajoute 10 gouttes de teinture de tournesol sensible, qui se trouve rougie. On remplit exactement de liqueur acidimétrique (potasse, soude, baryte) une burette graduée, et on fait arriver goutte à goutte la liqueur alcaline dans le mélange acide constamment agité. L'approche du terme de la réaction s'annonce par l'extension que prend la tache bleue produite par chaque goutte de solution alcaline. Lorsqu'une de ces gouttes a fait passer brusquement du rouge au bleu l'indicateur coloré, on s'arrête et on lit le volume V de liqueur alcaline qui produit la neutralisation ; ce volume est ensuite établi avec précision par des essais répétés. La teneur P en alcali de chaque centimètre cube de cette liqueur étant connue, VP est le poids d'alcali qui est équivalent à celui A de l'acide neutralisé ; il est donc avec ce dos-

dans le rapport des équivalents de l'alcali E et de l'acide e, et on a $\frac{VP}{A} = \frac{E}{e}$. On tire de là $A = \frac{VP \times e}{E}$ pour le poids de contenu dans la prise d'essai de 20 centimètres cubes. simple proportion traduit ce résultat en le rapportant au

and on a opéré de même avec une liqueur alcaline normale onque, chaque centimètre cube de celle-ci a neutralisé acide; on a donc le poids d'acide contenu dans la prise i en multipliant par cette fraction le volume V de liqueur ale employé.

and l'acide à doser est très concentré, son mesurage direct donner lieu à une erreur trop considérable. On en pèse un n poids, que l'on mélange avec de l'eau, et on complète lume déterminé. C'est sur le liquide dilué et titré ainsi ob- que l'on fait la prise d'essai.

ntervention de l'acide carbonique présente beaucoup moins rêt en acidimétrie qu'en alcalimétrie; ce fait diminue l'im- nce des méthodes indirectes appliquées au dosage des s. Toutefois le procédé pratique, basé sur l'emploi de deux tes (§ 1497), conserve ic encore ses avantages.

2.

SAGE DES MÉTALLOÏDES ET DE LEURS COMPOSÉS

A. — Hydrogène.

I. — EAU

0. Dosage par différence. — Le dosage de l'eau se fait ctement, toutes les fois que le corps sur lequel on opère est et ne s'altère pas dans les conditions où l'on doit le placer le dessécher.

tes les méthodes de dessiccation peuvent, suivant les cir- nces, être appliquées au dosage de l'eau : l'exposition à (§ 259), le séjour dans les vases à dessécher, soit sous la ion atmosphérique (§ 260), soit sous une pression plus ou s réduite (§ 265 à § 268), la dessiccation à chaud dans une

étuve (§ 263) ou dans un courant d'air sec (§ 264), la calcination (§ 203), etc., présentent chacun des avantages particuliers. On conçoit, en effet, qu'étant donné un corps dans lequel il s'agit de doser l'eau, si l'on en pèse quelques décigrammes, soit entre deux verres de montre tarés (fig. 7, § 23), soit dans un creuset de platine ou de porcelaine, muni de son couvercle et également taré, et que si, après avoir découvert la prise d'essai, on provoque sa dessiccation par un des moyens précités, en pesant de nouveau le vase et son contenu, la différence entre les deux pesées représentera la perte de poids due à la dessiccation, c'est-à-dire le poids de l'eau éliminée. Un point capital à observer est la nécessité de s'assurer que l'élimination de l'eau est complète lors de la seconde pesée : à cet effet, on poursuit la dessiccation, en répétant les pesées de temps en temps, jusqu'à ce que deux pesées successives donnent le même chiffre ; il est alors certain, mais alors seulement, que l'élimination de l'eau est terminée. Si le mode de dessiccation adopté fait intervenir la chaleur, le vase taré et son contenu doivent être, avant chaque pesée, transportés dans un vase à dessécher (§ 260), où ils séjournent jusqu'à refroidissement complet.

Ce dosage indirect de l'eau, sur le côté pratique duquel les renseignements donnés plus haut à propos de la dessiccation (§ 258 et suivants) nous dispensent de nous arrêter beaucoup ici, présente des difficultés, que l'on pourrait appeler théoriques, relativement à la nature de l'eau éliminée. Cette eau peut être de l'*humidité* atmosphérique condensée, c'est-à-dire de l'*eau hygroscopique*, ou bien de l'*eau de cristallisation*, ou même de l'*eau de constitution*. Or les limites, entre ces trois origines de l'eau abandonnée par les corps que l'on dessèche, ne sont pas, dans la pratique, très nettement tranchées. Il est tels corps, le sulfate de quinine ordinaire par exemple, qui perdent déjà de l'eau de cristallisation sur certains points d'un échantillon, alors que sur d'autres points ils sont encore très manifestement mouillés. On ne saurait donc tracer d'une façon absolue une marche à suivre pour doser séparément l'humidité, l'eau de cristallisation et l'eau de constitution, les propriétés propres à chaque substance devant régler la conduite à tenir dans cette partie de son analyse. Nous croyons cependant, devoir donner les renseignements suivants, qui s'appliquent à la généralité des cas.

tand la matière n'est pas efflorescente à la température ordi-
, l'humidité s'élimine et se dose par exposition à l'air, ou
e par exposition dans un vase à dessécher. Le premier moyen
it parfois, alors que le second, qui fait intervenir de l'air très
étermine l'efflorescence et doit être rejeté. Quand l'efflo-
ce, c'est-à-dire la perte de transparence des cristaux due à
nation de l'eau de cristallisation, se manifeste pendant la
exposition à l'air, on est forcé de se contenter d'enlever
quement l'humidité, et même l'eau mère qui subsiste à la
du corps, avant de doser l'eau de cristallisation : on y ar-
frottant doucement les cristaux entre deux feuilles de papier
r, autrement dit en les essuyant. Lorsqu'on les dessèche
dans l'air sec, la perte d'eau que l'on détermine s'écarte
chiffre correspondant à un nombre fixe d'équivalents d'eau.
les corps qui forment plusieurs hydrates, on peut souvent
a quantité d'eau qui correspond à chacun de ceux-ci. Ces
s, en effet, se détruisent à des températures d'autant plus
qu'ils sont plus riches en eau; desséchés successivement
mpératures croissantes, ils passent par des états d'hydra-
ntermédiaires, avant de se dessécher complètement. C'est
ar exemple, que le carbonate de soude cristallisé avec
valents d'eau, lorsqu'il est desséché au-dessous de 12°, se
en hydrate à 5 équivalents d'eau, lequel, par dessiccation
2° et 35°, devient hydrate à 1 seul équivalent d'eau ; ce der-
mposé donne le sel anhydre quand on le dessèche entre
100°. Or, dans chacune des circonstances précitées, l'eau
e peut être dosée *par différence* entre deux pesées.
160° ou 180°, l'eau de cristallisation est presque toujours
e en entier.
u de constitution se sépare parfois des matières organi-
basse température; d'ordinaire, il n'en est pas ainsi pour
tières minérales, qui exigent l'intervention d'une tempéra-
levée, et même l'action de la température rouge. Dans ce
er cas, l'eau de cristallisation ayant été dosée à la manière
aire, on porte l'essai au rouge dans un creuset de platine
porcelaine, et la perte de poids subie pendant cette opéra-
répétée jusqu'à donner des pesées invariables, représente
de constitution.
dehors de ces distinctions sur la nature de l'eau, la calci-

nation au rouge est, pour les matières minérales que cette température élevée n'altère pas autrement, le moyen le plus rapide d'éliminer la totalité de l'eau à doser.

1501. Dosage direct. — La pesée directe de l'eau éliminée est beaucoup plus rarement pratiquée. Elle n'est indispensable que pour les corps qui, en même temps que la vapeur d'eau, dégagent un gaz ou une vapeur lorsqu'on les chauffe.

Quand il s'agit de la pratiquer, on place quelques décigrammes de la matière dans une ampoule à dessécher (fig. 157, § 264), préalablement tarée; une pesée donne ensuite le poids exact de la prise d'essai. Par des caoutchoucs, on met les deux tubes de l'ampoule en communication avec des tubes en U, garnis de chlorure de calcium sec ou mieux de ponce sulfurique (C ou D, fig. 214, § 429), l'un de ces tubes ayant été exactement taré. Reliant alors ce dernier tube par un caoutchouc à une trompe fonctionnant lentement, on fait passer un courant d'air dans l'appareil. Cet air se dessèche en traversant le premier tube en U, enlève à la matière son humidité et la transmet à la matière desséchante du second tube, c'est-à-dire du tube taré. En plongeant le bas de l'ampoule dans l'eau bouillante ou dans un bain d'huile chauffé à température fixe, on active la dessiccation. On pèse le second tube : l'augmentation de poids qu'il a subie représente l'eau émise par la matière. Il est nécessaire, après une première pesée, de recommencer à faire passer de l'air sec pendant quelque temps, et de constater que le tube de dosage ne gagne plus de poids.

Le courant d'air doit être lent. On le règle plus aisément en faisant précéder tout l'appareil d'un petit flacon laveur, contenant de l'acide sulfurique; les bulles d'air ne doivent s'y succéder qu'avec une vitesse modérée. Pour la même raison, on interpose un robinet entre la trompe et l'appareil.

1502. Hydrotimétrie. — Les eaux naturelles sont plus ou moins chargées de sels calcaires et magnésiens; lorsque la proportion de ces substances est un peu élevée, l'eau devient impropre à certains usages; elle est *dure*, elle précipite le savon, elle ne se prête pas à la cuisson des légumes, etc. La détermination exacte de la chaux et de la magnésie étant une opération quelque peu longue et délicate, on se contente souvent de soumettre les eaux naturelles à des essais rapides, qui font connaître grossièrement leur teneur en sels calcaires et magnésiens, ou, pour employer un terme moins précis et plus approprié, qui permettent d'apprécier leur *dureté*. Ces essais varient suivant les pays : en France, on pratique surtout l'essai hydrotimétrique de Boutron et Boudet, essai dont le principe est le suivant (Clarck) :

L'eau pure acquiert la propriété de mousser par l'agitation,

on l'additionne d'une très petite quantité d'eau de savon ; l'eau est chargée de sels de chaux et de magnésie, le u'on y introduit donne lieu, avec ces derniers, à une décomposition : des stéarates, margarates et oléates de de magnésie, qui sont insolubles, se précipitent, tandis acides des sels terreux primitifs forment des sels alcalins . Il résulte de là : 1° que l'eau de savon ajoutée ne com- e à l'eau essayée la propriété de mousser qu'après décom- complète des sels de chaux et de magnésie ; et 2° qu'il y elation entre le volume de l'eau de savon ainsi con- et la quantité des sels terreux qu'il s'agit d'évaluer.

épare d'abord une *liqueur hydrotimétrique* ou *liqueur e*, en dissolvant 100 grammes de savon blanc de Marseille von médicinal, pesés après dessiccation complète, dans rammes d'alcool à 90 cen- filtrant et ajoutant un litre stillée ; le mélange forme 2700 s de liquide.

FIG. 339. — Hydrotimètre.

épare en outre une *dissolution de chlorure de calcium*, qui à doser la liqueur hydrotimé- on dissout, dans une carafe $0^{gr},25$ de chlorure de calcium ec, avec de l'eau distillée et, efroidissement, on complète ême liquide 1 litre de liqueur. nstruments dont on fait usage

flacon d'essai ou *hydrotimètre*), bouché en verre, de forme , de 60 centimètres cubes environ de capacité, marqué e traits de jauge, qui correspondent à 10, 20, 30 et 40 tres cubes ;

e *burette hydrotimétrique* (fig. 340), qui est le plus sou- burette de forme anglaise, à tube étroit, de 7 à 8 centi- ubes de capacité ; elle porte un trait circulaire à la partie ire ; une capacité de $2^{cc},4$ au-dessous de ce trait est divisée rties égales, et on trace des divisions de même capacité précédentes sur toute la partie inférieure de la burette ;

le degré 0, à partir duquel sont comptées les divisions placées au-dessous, est marqué au trait immédiatement inférieur au trait circulaire; le volume compris entre ces deux traits correspond à la quantité d'eau de savon reconnue nécessaire pour donner la propriété de former une mousse persistante aux 40 centimètres cubes d'eau sur lesquels on opère d'ordinaire, alors que cette eau est pure.

Le *degré hydrotimétrique* correspond à $0^{gr},1$ de savon précipité par les sels contenus dans 1 litre de l'eau essayée : une eau marquant 30 degrés hydrotimétriques est donc une eau dont 1 litre précipite $30 \times 0,1 = 3$ grammes de savon. Le savon étant un mélange de composition assez variable, le degré hydrotimétrique n'a rien de précis : il se rapporte au savon pris comme type par les auteurs, et on doit dès lors apprécier à ce point de vue la valeur du savon dont on fait usage.

Fig. 340. — Burette hydrotimétrique.

Les liqueurs doivent être réglées de telle sorte que chaque division de la burette hydrotimétrique corresponde à 1 degré hydrotimétrique, quand on opère sur 40 centimètres cubes d'eau. Pour s'assurer qu'il en est ainsi, on introduit dans le flacon d'essai 40 centimètres cubes de dissolution normale de chlorure de calcium, et on garnit la burette de liqueur hydrotimétrique, jusqu'au trait circulaire; on verse goutte à goutte cette liqueur dans le flacon, en refermant fréquemment celui-ci et en l'agitant vivement. On continue à verser le savon jusqu'à ce qu'il se forme à la surface du liquide une mousse de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur, se maintenant au moins dix minutes sans s'affaisser. Si la liqueur hydrotimétrique est à la concentration voulue, on a dû en employer 22 divisions de la burette, en dehors de la division non comptée, laquelle contient le savon nécessaire pour former la mousse. S'il n'en est pas ainsi, on peut toujours, par des tâtonnements analogues à ceux indiqués ailleurs pour ajuster les liqueurs normales (§ 1492), régler la liqueur hydrotimétrique en l'additionnant d'eau ou de savon, suivant qu'elle est trop ou trop peu concentrée.

503. *Essais hydrotimétriques.* — 1° Pour faire l'essai d'une
on opère de la même manière. On mesure dans l'hydroti-
re 40 centimètres cubes de cette eau, et on détermine, en
bre de divisions de la burette, le volume d'eau de savon à
oyer pour produire la mousse persistante : ce nombre est
gré hydrotimétrique de l'eau.
and l'eau considérée est assez chargée de sels pour former
rumeaux avec le savon, et, d'une manière générale, quand
itre hydrotimétrique dépasse 25 ou 30 degrés, il est néces-
de l'essayer après dilution. On en mesure dans le flacon
i 10, 20, ou 30 centimètres cubes, et on complète avec de
distillée les 40 centimètres cubes sur lesquels on pratique
i. On tient compte ensuite de cette dilution dans l'apprécia-
u résultat, le chiffre trouvé devant être, dans les hypothèses
dentes, multiplié par 4, par 2 ou par 1,333.
aut remarquer que l'acide carbonique contribue, avec les
, à la décomposition du savon.
est possible, en variant les opérations, de recueillir par le
moyen d'autres renseignements sur l'eau analysée.
Etant donnée une eau dont le degré hydrotimétrique est
, on en mesure 50 centimètres cubes, auxquels on ajoute de
centigrammes d'oxalate d'ammoniaque, soit 15 gouttes de
ution pour réactif (§ 1390) ; on agite, on filtre après une
heure de repos, puis on prend 40 centimètres cubes du
de filtré et on détermine sur eux le degré hydrotimétrique.
uveau résultat, 11 degrés par exemple, diffère du précédent
que la chaux ayant été éliminée, il ne peut être attribué
la *magnésie* et au *gaz carbonique ;* si le degré hydrotimé-
proprement dit était 25, la différence $25 - 11 = 14$ re-
nte l'importance de l'intervention de la chaux dans l'action
.
On prend un ballon marqué d'un trait de jauge à la nais-
de son col, mais d'un volume quelconque, soit de 100 cen-
res cubes (fig. 341), on le remplit jusqu'au trait d'eau à es-
, et on maintient cette eau en ébullition tranquille pendant
emi-heure. Le gaz carbonique se dégage et le carbonate de
x qu'il dissolvait se précipite. On laisse refroidir, on rem-
l'eau évaporée par de l'eau distillée, avec laquelle on rétablit
lume primitif, on bouche le ballon, on agite pour saturer le

liquide de la matière du dépôt, on filtre, et enfin on détermine degré hydrotimétrique sur 40 centimètres cubes du liquide filtré. Soit 15 degrés le résultat obtenu : il représente les sels de magnésie et les sels de chaux autres que le carbonate. Toutefois carbonate de chaux n'étant pas absolument insoluble dans l'eau il convient de diminuer les 15 degrés trouvés de 3 degrés, qui représentent, d'après des expériences faites directement, le carbonate de chaux dont l'eau est restée chargée. On a donc en réalité 15 — 3 = 12 degrés pour le résultat corrigé. La différence 25 — 12 = 13 degrés correspond évidemment à l'acide carbonique et au carbonate de chaux déterminés.

Fig. 341. — Ballon pour essais hydrotimétriques.

4° On mesure 50 centimètres cubes de l'eau bouillie et filtrée, préparée dans la précédente expérience, on ajoute 15 gouttes d'oxalate d'ammoniaque, qui élimine la chaux séparée par l'ébullition, puis, en opérant comme il vient d'être dit ci-dessus (2°), on détermine le titre hydrotimétrique, sur 40 centimètres cubes de l'eau séparée par filtration de l'oxalate de chaux. Soit 8 degrés le nombre trouvé : il représente les sels de magnésie contenus dans l'eau.

En résumé, l'eau marquant 25 degrés (2gr,50 de savon précipité par litre), les sels de chaux correspondent à 14 degrés, ceux de magnésie à 8 degrés, soit au total 22 degrés, ce qui donne 25 — 22 = 3 degrés comme représentant l'action propre à l'acide carbonique ; l'acide carbonique et le carbonate de chaux réunis correspondant à 13 degrés, l'acide carbonique seul correspondant à 3 degrés, la différence 13 — 3 = 10 degrés représente l'influence du carbonate de chaux ; enfin la totalité des sels de chaux correspondant à 14 degrés et le carbonate seul à 10 degrés, la différence 14 — 10 = 4 degrés, correspond aux sels de chaux autres que le carbonate.

On a déterminé les poids des différents sels qui, mis en dissolution dans 1 litre d'eau, correspondent à 1 degré hydrotimétrique

est servi de ces données pour traduire en chiffres les ré-
des essais précédents. Sans suivre les auteurs du procédé
tte voie, on peut dire, d'une manière générale, que le
ydrotimétrique d'une eau représente à peu près le poids,
é en centigrammes, des sels terreux contenus dans 1 litre
eau.

aux dont le titre ne dépasse pas 30 degrés sont, d'ordi-
onvenables pour la boisson, pour le savonnage et pour la
des légumes. Celles qui marquent de 30 degrés à 60 de-
'hydrotimètre ne sont pas propres aux usages précédents,
uvent servir dans certaines industries. Les eaux marquant
60 degrés sont de mauvaise qualité.

Analyse d'une eau potable. — Des méthodes analytiques un peu
ues que l'hydrotimétrie, mais beaucoup plus précises, doivent être
s lorsqu'on se propose d'avoir, sur la qualité d'une eau potable,
ées certaines.

à analyser est trouble ou limpide. Dans le premier cas, on remplit
eau un ballon jaugé de 1 litre, on laisse déposer, on décante sur un
s plis, on entraîne ensuite le précipité dans ce dernier, en se servant
le à laver et d'eau distillée. On sèche le filtre, on l'incinère dans un
le platine taré, en même temps qu'on calcine au rouge le résidu argi-
luble qu'il contient. Après pesée du creuset refroidi dans l'air sec,
uant la tare et les cendres du filtre, on a le poids des *matières mi-
en suspension*. En examinant au microscope le dépôt fourni par une
antité d'eau, on se renseigne sur la nature des organismes qu'il ren-

ntité totale des sels tenus en dissolution dans l'eau, s'obtient en
t à siccité, dans une capsule de platine tarée, 1000 centimètres
au. On évapore d'abord à feu nu, en évitant les projections, et on
au bain-marie. La capsule et son contenu sont ensuite chauffés à
180°, jusqu'à ce qu'ils ne changent plus de poids. En tenant compte
e de la capsule, on a le poids des sels, qui sont mélangés, il est vrai,
de substances organiques. Un certain nombre des corps qui com-
résidu de l'évaporation de l'eau peuvent être dosés par les méthodes
s. Il en est ainsi de la *chaux* (§ 1559), de la *magnésie* (§ 1565), de la
(§ 1545), de la *soude* (§ 1550), du *fer* (§ 1576), de la *silice* (§ 1543),
ide sulfurique (§ 1519).

ore se dose sur 1 litre d'eau, soit par la pesée du chlorure d'ar-
cipité dans le liquide aiguisé d'acide azotique (§ 1527), soit encore
éthode volumétrique (§ 1529).

e azotique est déterminé par le procédé de M. Boussingault (§ 1510).
de même de l'*ammoniaque* (§ 1514).

aux *matières organiques*, on ne peut dire exactement qu'on arrive à

les doser. On se borne à apprécier indirectement leur quantité par d'oxyde d'argent ou, plus souvent encore, de permanganate de qu'elles réduisent. Toutes les matières organiques ne réduisent la même manière le permanganate de potasse ou l'oxyde d'arg pareille méthode ne saurait donner le poids des matières organiq tenues dans l'eau, puisque la nature de ces matières est variable; contente-t-on souvent de rapporter le résultat obtenu à un composé bien connu, l'acide oxalique généralement; quelques chimistes ad arbitrairement que 1 partie de permanganate de potasse correspond à ties de matières organiques. Etant donné le procédé, le mode d'éva le plus rationnel consiste à prendre pour unité le milligramme d'o absorbé par la matière organique d'un litre d'eau. Mais il y a plus, nière de faire intervenir le réactif et la durée de son action change portance de la réduction; il faudrait tout au moins, pour rendre comp les données obtenues, qu'une convention fût faite fixant les condit cet essai empirique. L'état de la liqueur, son acidité ou son alcalin proportion du permanganate en présence, ont une influence toute p lière. La marche suivante est celle adoptée à l'observatoire de Mon

On introduit dans un ballon 100 centimètres cubes de l'eau à a filtrée ou non filtrée suivant les cas, 2 centimètres cubes d'une dissolu bicarbonate de soude au dixième, et 5, 10 ou 15 centimètres cubes de titrée de permanganate de potasse (§ 1593), suivant que l'eau est plus o chargée de matières organiques, mais de manière à avoir toujours u excès de réactif manifesté par sa coloration persistante. On fait bouil dant dix minutes exactement. Si la coloration du liquide vire au jaune a été fait avec trop peu de permanganate, et il doit être recommen refroidissement, il s'est déposé des flocons d'oxyde de manganèse: 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pur, qui les redissout peu ne reste plus qu'à doser le permanganate de potasse employé en le fait en ajoutant un excès de sulfate de fer ammoniacal sous forme d titrée, puis en dosant, avec une solution titrée de permanganate, la de sel ferreux que le permanganate à doser n'a pas peroxydé (§ 158

Soit P le poids de permanganate ($Mn^2O^7,KO = 158$) réduit par la organique dans ces conditions; ce sel fournissant 5 équivalents d ($O^5 = 40$), en multipliant P par le rapport $\frac{40}{158}$, on aura le poids d absorbé par la matière organique contenue dans 100 centimètres cub

B. — Azote.

1. — ACIDE AZOTIQUE

1505. Acide azotique libre. — 1° Le *dosage approché* de l'acide a dans ses mélanges avec l'eau, est fréquemment nécessaire. On l'eff moyen du densimètre. On place le mélange dans une éprouvette à forme haute, et on y plonge un densimètre. Quand on a lu la division

nent devant laquelle se fixe le niveau du liquide, on cherche dans la donnée plus haut (§ 578) la richesse du mélange, soit en AzO^5,HO, soit zO^5.

Le *dosage acidimétrique* de l'acide azotique ne présente aucune diffi- particulière. Si la matière analysée est riche en acide, on ne peut opérer lle directement, et il est nécessaire de la diluer, en mesurant 10 ou ntimètres cubes de liquide, et en ajoutant de l'eau, de façon à former un e déterminé; on prélève ensuite avec une pipette jaugée un volume e la liqueur étendue, et on opère sur lui à la manière ordinaire (§ 1499). qu'il a été dit, le calcul se fait d'après la formule $A = \frac{VPe}{E}$, dans laquelle leur de e est 63 quand le résultat est traduit en $AzHO^6$, 54 quand il aduit en AzO^5, et 14 quand il est traduit en azote. Avec les liqueurs métriques normales, chaque centimètre cube de ces dernières sature 3 de $AzHO^6$, $0^{gr},054$ de AzO^5, et $0^{gr},014$ d'azote.

On peut aussi faire un *dosage pondéral*. On pèse dans une capsule de laine tarée, un certain poids P du mélange d'acide et d'eau, poids d'au- plus faible que le mélange est plus riche, et correspondant à quelques rammes d'acide ($AzHO^6 = 63$). On sursature par l'ammoniaque pure, e volatile sans résidu, et on évapore, dans une étuve chauffée vers 110° 0°, jusqu'à constance du poids de la capsule, après refroidissement dans se à dessécher : l'augmentation de poids de la capsule ($AzH^3,AzHO^6 = 80$) poids P de l'azotate d'ammoniaque formé. Le poids de l'acide cherché donné par la formule suivante : $x = P\frac{63}{80} = P \times 0{,}7875$. Ce procédé applicable qu'en l'absence de tout produit fixe et de tout acide ger.

506. Acide azotique des azotates. — 1° *Procédé de Pelouze.* Dans cette méthode, on apprécie la quantité de l'acide azo- e d'après son pouvoir oxydant : on chauffe le sel à analyser un excès d'un mélange de protochlorure de fer et d'acide rhydrique, et on détermine la quantité de protochlorure de ui a été changée en perchlorure. On sait, en effet, qu'à chaud de azotique oxyde l'acide chlorhydrique en formant du chlore :

$$6\,FeCl + AzKO^6 + 4\,HCl = KCl + 3\,Fe^2Cl^3 + AzO^2 + 2\,H^2O^2.$$

'appareil dans lequel on opère se compose (fig. 342) d'une ue tubulée C, de 200 centimètres cubes environ, dont le col ntenu relevé s'adapte en m, par un bouchon percé, à un tube lé mnp plongeant, en p, de quelques centimètres, dans de l'eau llée; la tubulure t porte elle-même un tube coudé rt, pénè- t jusque dans la panse, et relié extérieurement en r au tube gagement d'un appareil à gaz carbonique K, où l'on attaque

du marbre par l'acide chlorhydrique dilué. La cornue est d
leurs disposée sur un bain-marie B.

On introduit dans la cornue, par sa tubulure, 40 centim
cubes environ d'acide chlorhydrique pur, et 1^{gr},50 de fil de
vecin pesé exactement, puis on chauffe doucement, en même t
qu'on fait arriver le gaz carbonique à la surface du liquide. L
se dissout dans l'acide, en dégageant de l'hydrogène et en for
du protochlorure. Lorsque la dissolution est complète, on l

Fig. 342. — Dosage de l'acide azotique (procédé de Pelouze).

refroidir, et par le col *m*, que l'on débouche un instant, o
glisser dans la cornue un très petit tube de verre, bouché p
bout, dans lequel on a introduit l'azotate à doser, pesé avec
cision. Le poids d'acide azotique contenu dans la prise d'
doit rester fort inférieur à celui qui transformerait en per
rure la totalité du protochlorure de fer ; il est bon qu'il n
passe pas 0^{gr},2 pour les données précédentes. C'est ainsi
pour l'essai d'un salpêtre, on opérera sur 40 ou 45 centigram
pour l'essai d'un azotate de soude sur 35 ou 40 centigrammes,
On replace aussitôt le bouchon en *m*, et on chauffe de nou

ain-marie, pendant un quart d'heure. Il est important de
fer peu en commençant. Plus tard, on termine la réaction
auffant à feu nu, et en maintenant une ébullition lente mais
ière. La liqueur, devenue foncée au moment de l'addi-
le l'azotate, par suite de la dissolution du bioxyde d'azote
le sel de fer, reprend peu à peu une teinte plus claire; en
temps elle cesse de dégager des composés oxygénés de
e. Durant l'ébullition, on évite soigneusement les projec-
sur les parois de la cornue. La coloration claire étant réta-
on laisse refroidir, en maintenant le courant de gaz carbo-
. Ce dernier élimine constamment l'air de l'appareil; il
che l'oxydation et par suite la perchloruration du sel de fer;
pêche aussi la réoxydation des vapeurs nitreuses en pré-
de l'eau, avec formation d'acide azotique (§ 565 et § 573).
ement, on fait plonger le tube *rt* dans le liquide de la cor-
afin que le gaz inerte chasse de ce liquide qu'il traverse les
ères traces de bioxyde d'azote; celui-ci, en réduisant le per-
anate, fausserait l'analyse.

e reste plus qu'à doser la quantité de fer perchloruré.

dilue avec de l'eau distillée, bouillie et refroidie, le contenu
cornue, on le verse, sans en perdre la moindre trace, dans
rafe jaugée de 250 centimètres cubes, on rince la cornue à
urs reprises avec de l'eau distillée, privée d'air par l'ébul-
et refroidie, et on réunit les liqueurs de lavage à la solu-
enfin, on complète avec de l'eau désaérée 250 centimètres
de liquide, on tient le vase bouché et on agite. On prend
timètres cubes du mélange, au moyen d'une pipette jaugée,
introduit dans un vase à réaction (fig. 101, § 154), on
de l'eau distillée, bouillie et refroidie, jusqu'à compléter
mi-litre environ et on y verse, en se servant d'une burette
ée, une solution titrée de permanganate de potasse. On agite
mment. Tout d'abord, le permanganate se décolore immé-
ment; il se réduit au contact du protochlorure de fer,
rchlorure celui-ci en présence de l'acide chlorhydrique
cès. Lorsque la réaction est terminée, il cesse de se déco-
. On s'arrête donc au moment précis où une goutte, ajoutée
cès, donne au liquide une couleur rose persistante. On re-
ence au besoin l'essai sur 50 autres centimètres cubes de
on, de manière à reconnaître avec précision le terme de la

réaction, puis on lit sur la burette le volume de perm employé : soit n ce volume exprimé en centimètres cube

Parfois la coloration de la liqueur est assez intense po dans l'observation du terme de la réaction : en ajoutant 15 ou 20 centimètres cubes d'acide sulfurique, on dimin coup cet inconvénient.

Le titre de la solution de permanganate peut être d par diverses méthodes, qui se trouvent développées p (§ 1593 et suivants). Disons seulement ici que si l'on fait tement semblable au précédent, sur $1^{gr},50$ de fer, m ajouter d'azotate, on connaîtra le volume N de la solution manganate qui décolore 50 centimètres cubes de la liqu nue, soit le protochlorure correspondant à $0^{gr},3$ de fer.

Ce mode d'analyse étant basé sur un dosage de fer, les tions faites ailleurs (§ 1580) sur le rôle défavorable d chlorhydrique dans les dosages du fer par le permanganat pliquent également ici.

1507. Les volumes N et n ayant été mesurés sur 1/5 des liqueur $5N$ et $5n$ sont les volumes que l'on aurait employés si l'on avait les liqueurs totales elles-mêmes. Dès lors le volume de permang correspond au poids de fer, que l'acide azotique de la prise d'ess chloruré, est $5N - 5n$ ou $5(N - n)$. Ce poids de fer est $f = \frac{5(N-}{}$ $= \frac{(N-n)1,50}{N}$, car on a la proportion $\frac{5(N-n)}{5N} = \frac{f}{1,50}$. Or, d'après la formulée plus haut, l'acide azotique ($AzHO^6 = 63$) et le fer ($6Fe =$ gissent dans le rapport $\frac{63}{168}$; le poids x de l'acide azotique conten prise d'essai sera donc donné par la proportion $x : \frac{(N-n)1,50}{N} ::$ laquelle donne $x = \frac{(N-n)1,50}{N} \times \frac{63}{168} = \frac{(N-n)1,50}{N} \times 0,375$. Un simp de proportions transforme ce résultat relatif au poids d'azotate em une teneur centésimale.

On prend quelquefois un poids d'azotate qui, s'il était pur, serait de perchlorurer la totalité du fer ; le calcul est alors des plus simp réduit à une proportion. Cette manière de faire n'est pas correcte, M nius ayant montré que le chlorure ferreux doit rester en grand ex la liqueur pour assurer la réduction de la totalité de l'acide azotiqu

1508. 2° *Procédé de Schulze.* — Il est fondé sur la tran tion de l'acide azotique en ammoniaque, au moyen de l'hy naissant, agissant en liqueur alcaline, et sur le dosage d ammoniaque par un essai alcalimétrique indirect.

ppareil employé (fig. 343) consiste en un générateur d'hydro-
ou de gaz carbonique F, dont le gaz est dirigé par des tubes
P dans une cornue tubulée C, de 200 centimètres cubes
on. Celle-ci, dont le col est horizontal, porte par un bouchon
, le tube étroit d'un laveur à 3 boules, de Will et Warren-
V. La cornue est disposée sur un bain-marie.
as la cornue C, on introduit 50 centigrammes de l'azotate à
er, 25 centimètres cubes d'eau, et, après dissolution du sel,
élange de 5 grammes de limaille de fer et de 10 grammes de

Fig. 343. — Dosage de l'acide azotique (procédé de Schulze).

le de zinc. L'appareil étant disposé comme le représente la
, on introduit dans l'appareil à boules W, par son large
e resté ouvert, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique
al, puis, dans la cornue, par sa tubulure momentanément
ouverte, 25 centimètres cubes de lessive de soude (D = 1,332).
ilieu alcalin, le couple électrique zinc-fer décompose l'eau
onnant de l'oxyde de zinc, qui se dissout dans la soude, et de
rogène, qui change en ammoniaque l'acide azotique de l'azo-

$$AzHO^6 + 4H^2 = AzH^3 + 3H^2O^2.$$

dernière s'est rendue dans l'acide sulfurique
partiellement ; pour connaître son poids, il
quantité d'acide resté libre.

On fait passer dans un vase à réaction (fig. 101
du tube à boules, et on rince celui-ci à plusieu
l'eau distillée, afin d'entraîner la totalité du pr
alors, sur les liquides réunis, un dosage alcal
(§ 1497) au moyen d'une solution normale de

1509. Soit n centimètres cubes le volume de potass
pour obtenir la saturation ; $10 - n$ est donc le volume d'a
l'ammoniaque ; $\frac{10-n}{1000}$ est dès lors la fraction d'équivale
cette ammoniaque, et par suite la fraction d'équivalent
fourni cette ammoniaque. Le poids d'acide azotique (
dans la prise d'essai de $0^{gr},50$, est donc $\frac{(10-n)63}{1000}$, et
1 gramme, $\frac{(10-n)63\times 2}{1000}$.

Le résultat peut être énoncé en considérant la pureté
Soit, par exemple, l'azotate de potasse ($AzKO^6 = 101$) ; la
qui existe dans le produit analysé étant équivalente à
tique, il suffit de remplacer, dans les formules précéd
de l'acide par celui du sel 101, pour avoir le poids d'a
que renferme soit la prise d'essai, soit 1 gramme de la

En employant une liqueur de potasse plus diluée, demi-
on a plus de sensibilité.

Il arrive souvent que le contenu de la cornue fourni
dante ; on fait tomber celle-ci en ajoutant un peu d'alc
second trou pratiqué au bouchon adapté à la tubulure

510. Dosage de petites quantités d'acide azotique. — Lors- l s'agit de doser des poids très faibles d'acide azotique, ainsi cela se présente dans l'analyse des eaux, par exemple, le édé suivant donne d'excellents résultats (M. Boussingault). t basé sur ce fait que, si l'on chauffe avec de l'acide azo- , une solution d'indigo chargée d'acide chlorhydrique, go est décoloré en quantité proportionnelle à celle de l'acide ue en présence.

se sert ordinairement d'indigo préalablement épuisé par à 40°, puis par l'acide chlorhydrique étendu de son volume , et enfin par l'éther. Il est préférable de prendre de l'in- ne pure. On en pèse 5 grammes, on les pulvérise, et on élange avec 60 centimètres cubes d'acide sulfurique de ausen. En ajoutant 20 gouttes de la solution sulfurique igo ainsi obtenue, à 100 centimètres cubes d'eau distillée, la *liqueur normale d'indigo*. Le carmin d'indigo dissous eau convient également.

r titrer cette liqueur, on se sert d'une solution d'azotate de se *pur et sec*, contenant exactement 0gr,5 de sel par litre, soit 05 par centimètre cube. On mesure à la pipette jaugée timètres cubes de cette solution d'azotate, et on les porte à lition dans un tube à essais; on ajoute 1/2 centimètre cube le chlorhydrique pur, et surtout exempt de chlore libre ou oduits nitreux, puis, avec une burette et goutte à goutte, la ion normale d'indigo. Tout d'abord la coloration bleue dis- it rapidement; lorsqu'elle cesse de le faire, on concentre le de par ébullition, et elle disparaît de nouveau; on continue uter de l'indigo, en remplaçant de temps en temps l'acide hydrique qui s'évapore. On s'arrête au moment où une colo- n vert-émeraude, qui dénonce une réaction partielle, per- même après ébullition et après addition d'acide chlorhy- ue. C'est ce phénomène de coloration que l'on prend comme cateur du terme de la réaction. Soit N le volume de la liqueur ale d'indigo décolorée.

n opère les dosages de la même manière. On mesure exacte- t un volume de la liqueur à analyser, 25 centimètres cubes u par exemple, on le place dans un petit ballon, on ajoute de de chlorhydrique, on chauffe, puis, avec une burette, on verse a liqueur d'indigo, le tout sans s'écarter des conditions rap-

portées plus haut. Soit N' le volume de la liqueur normale d'indigo décolorée.

N centimètres cubes de liqueur normale d'indigo sont décolorés par l'acide de $0^{gr},001$ d'azotate de potasse ($AzO^5,KO = 101$), soit par $0^{gr},000535$ d'acide ($AzO^5 = 54$) : on a en effet $\frac{x}{0,001} = \frac{54}{101}$, et par suite $x = \frac{54 \times 0,001}{101} = 0^{gr},000535$. Dès lors, 1 centimètre cube de la liqueur d'indigo correspond à $\frac{0,000535}{N}$ d'acide, et par suite $\frac{0,000535\ N'}{N}$ est le poids d'acide (AzO^5) contenu dans la prise d'essai.

Quand il s'agit de liquides très pauvres, on peut, en opérant sur un volume plus considérable, les additionner préalablement d'une faible quantité de potasse pure, pour éviter toute volatilisation de l'acide, les concentrer, et faire le dosage sur le résidu de l'évaporation.

La présence des matières organiques, oxydables par l'acide azotique, influe sur le résultat.

II. — AMMONIAQUE

1511. Ammoniaque libre. — Dans l'*ammoniaque du commerce*, on dose l'ammoniaque, grossièrement mais rapidement, en prenant la densité de la liqueur à l'aide d'un densimètre, et en cherchant dans la table la teneur qui correspond à la densité trouvée (§589).

Lorsqu'on veut plus de précision, on dose l'ammoniaque par un essai alcalimétrique, en prenant quelques précautions exigées par sa volatilité. Avec une pipette jaugée, on mesure 50 centimètres cubes de l'ammoniaque à essayer, on les introduit dans une carafe jaugée de 1/2 litre, que l'on remplit ensuite jusqu'au trait avec de l'eau. Après agitation, on garnit une burette graduée de cette solution, et on détermine le volume qu'il en faut employer pour saturer 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, placés dans un vase à réaction et colorés par du tournesol (§ 1499). Soit n le nombre de centimètres cubes nécessaires pour faire passer du rouge au bleu la matière colorante. Le volume d'acide saturé (1/100 de litre) contenant 1/100 d'équivalent d'acide, les n centimètres cubes de liqueur ammoniacale qui le saturent contiennent 1/100 d'équivalent d'ammoniaque ($AzH^3 = 17$), ou 17 centigrammes d'ammoniaque. Appelant p le poids d'ammoniaque contenu dans les 50 centimètres cubes de la

d'essai et par suite dans les 500 centimètres cubes de la
n, on a la proportion $\frac{n}{0,17} = \frac{500}{p}$, ce qui donne $p = \frac{500 \times 0,17}{n}$.
orrespond à une prise d'essai de 50 centimètres cubes ; en
nt le résultat, on a le poids d'ammoniaque AzH^3 renfermé
00 centimètres cubes.
r avoir la teneur pondérale en ammoniaque, on pèse la
l'essai dans un vase taré et bouché, puis on opère sur elle
on vient de l'indiquer pour la prise d'essai mesurée.

AMMONIAQUE DANS LES SELS AMMONIACAUX. — 1° *Méthode de M. Schlœ-*
Sur une assiette, on dépose un petit cristallisoir V (fig. 344), choisi
ourd, pour qu'il ne flotte pas sur
ure dont on garnit le fond de
; il est même avantageux de fixer
lisoir à l'assiette par de la cire
roduit un volume déterminé d'a-
furique titré et on suspend sur
s, au moyen d'un triangle de
ne petite capsule de porcelaine
laquelle on a placé une prise
xactement pesée du sel à analy-
e prise d'essai ne doit pas con-
sez d'ammoniaque pour saturer
é de l'acide titré. Sur le mercure
du cristallisoir, on dépose une
te de papier de tournesol rouge,
recouvre le tout d'une cloche à
; les bords de celle-ci plongeant
ercure de l'assiette, la fermeture
e est hermétique. La douille B est

FIG. 344. — Dosage de l'ammoniaque.

ne exactement fermée par un bouchon de caoutchouc percé de deux
un de ces trous est traversé par une ampoule à robinet A, dont l'orifice
arrive immédiatement au-dessus de la capsule qui contient la prise
l'autre porte un tube coudé muni d'un robinet R. Les choses étant
posées, on ouvre le robinet R, on aspire doucement en *a*, de manière à
r un peu le niveau du mercure dans la cloche, et on ferme aussitôt.
acé dans l'ampoule A de la lessive de potasse caustique concentrée ;
obinet *r*, on laisse écouler sur la prise d'essai un excès de cette lessive
ferme *r*. L'ammoniaque mise en liberté se répand en vapeurs dans
e, bleuit le papier de tournesol et est absorbée lentement par l'acide :
tution de pression, produite dans la cloche par l'aspiration, empêche
gaz dégagé puisse s'échapper partiellement. On abandonne l'expé-
elle-même pendant 24 heures, ou plus exactement jusqu'à ce que le
de tournesol bleui soit redevenu rouge : toute l'ammoniaque est alors

absorbée par l'acide et un titrage de celui-ci permet de reconnaître la quantité d'ammoniaque qu'il a fixée. Cette quantité est précisément celle que contenait la prise d'essai. L'analyse se réduit donc à un dosage alcalimétrique indirect (§ 1497).

1513. 2° *Précipitation à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque.* — Si l'acide du sel ammoniacal est volatil, on mélange une prise d'essai de ce sel avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, dans une capsule de porcelaine, et on évapore à sec, en chauffant au bain-marie. On reprend le résidu par un peu d'eau et on y verse une solution concentrée de chlorure de platine, en ayant soin que ce sel soit employé en excès. On évapore de nouveau au bain-marie, jusqu'en consistance sirupeuse, on ajoute au résidu 5 ou 6 fois son volume d'alcool à 80 centièmes, et on laisse reposer pendant une demi-heure. Le chloroplatinate de potasse, tout à fait insoluble dans l'alcool, se sépare sous la forme d'une poudre cristalline jaune. On verse le tout sur un petit filtre sans plis (§ 345 et mieux § 354), préalablement séché à l'étuve à 110°, enfermé dans un petit tube bouché, et pesé. On lave la capsule avec de l'alcool placé dans une fiole à laver, et on rassemble la totalité du chloroplatinate sur le filtre. On lave finalement le précipité à l'alcool (§ 361). On transporte le filtre égoutté dans une étuve chauffée à 110°, et on le pèse après dessiccation complète. Le lavage par aspiration sur le cône de platine (§ 354) ou sur un tampon d'amiante que l'on a taré avec l'entonnoir qui le porte, doit être fortement recommandé : l'insolubilité dans l'alcool du chloroplatinate n'étant pas absolue, ce mode opératoire permet de réduire à un minimum la quantité de liquide indispensable au lavage.

En retranchant du poids trouvé la tare du filtre, on a celui du chloroplatinate d'ammoniaque. Ce dernier poids p, multiplié par le facteur constant 0,0761, donne le poids x d'ammoniaque contenu dans la prise d'essai. Le chloroplatinate d'ammoniaque ($PtCl^3,AzH^4Cl = 223,5$) contenant 1 équivalent d'ammoniaque ($AzH^3 = 17$), on a, en effet, $\frac{x}{p} = \frac{17}{223,5}$, d'où $x = p\frac{17}{223,5}$, c'est-à-dire $x = p \times 0,0761$.

Comme contrôle, on incinère le filtre dans un creuset de platine taré (§ 203 et suivants), on ajoute le chloroplatinate et on porte doucement le creuset jusqu'au rouge. Le chloroplatinate d'ammoniaque se détruit et donne un résidu de platine. Le poids p' de ce dernier, obtenu après diminution du poids des cendres du filtre, étant multiplié par le facteur constant 0,1717, donne le poids d'ammoniaque cherché x. Le chloroplatinate contient, en effet, 1 équivalent de platine ($Pt = 99$) pour 1 équivalent d'ammoniaque; on a donc $\frac{x}{p'} = \frac{17}{99}$, d'où $x = p'\frac{17}{99}$, et $x = p' \times 0,1717$. Le résultat doit être identique à celui déduit de la pesée directe du chloroplatinate; le plus souvent il est *très légèrement* inférieur.

Quand l'acide du sel analysé n'est pas volatil, on dissout la prise d'essai dans très peu d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis du chlorure de platine en excès, et on verse dans le mélange, qui doit être aussi peu étendu que possible, plusieurs fois son volume d'alcool fort. Après vingt-quatre

s, on recueille et on lave le précipité à l'alcool. On termine comme il l'être dit.

procédé n'est pas applicable sans modification en présence des sels de e.

14. Dosage de petites quantités d'ammoniaque. — Le ge de l'ammoniaque dans les eaux naturelles peut servir mple.

méthode suivante (M. Boussingault) est basée sur ce fait l'ammoniaque peut être isolée par volatilisation, recueillie, dosée par voie alcalimétrique.

se sert d'un ballon de 3 litres de capacité, dont le bouchon raversé par un tube coudé, très large et coupé en sifflet au- ous du bouchon; ce tube est relié exactement à un réfrigé- de verre (fig. 142, § 226). On mesure et on introduit dans le n 2 litres d'eau à analyser; on les additionne de quelques mes de lessive de potasse, puis on les distille avec précaution, itant tout entraînement mécanique. La potasse fixe l'acide onique et déplace l'ammoniaque de ses sels. Cette dernière tout entière quand on distille 2/5 du liquide.

essai alcalimétrique indirect, pratiqué sur le liquide con- , en ajoutant 5 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, en dosant, au moyen d'une solution alcaline la quantité de ide resté libre, donne le poids d'ammoniaque contenu dans litres d'eau (§ 1497 et § 1511).

la teneur est très faible, on distille une quantité d'eau plus 10 litres par exemple; on en recueille les 2/5, soit 2 litres, on traite ces derniers comme on vient de le dire pour l'eau elle elle-même.

C. — Soufre.

I. — ACIDE HYPOSULFUREUX

15. Titrage d'un hyposulfite. — L'iode détruit les hypo- es, en formant un iodure et un tétrathionate (Fordos et Gélis) :

$$2\,S^2NaO^3 + I = NaI + S^4NaO^6.$$

réaction est à peu près instantanée et se fait à froid; la pré- d'un excès d'iode est décelée avec sensibilité par la for- n de l'iodure d'amidon bleu.

On emploie une liqueur titrée d'iode, contenant 10 gra d'iode pur et sec (§ 688) par litre. On pèse exactement ce d'iode dans un petit tube bouché. On vide le tube dans une c jaugée de 1 litre, on le lave à plusieurs reprises avec quel centimètres cubes d'eau additionnée de 15 grammes d'iodur potassium exempt d'iodate, qui dissout l'iode, puis avec de pure, en réunissant avec soin tous les liquides dans le vase ja On complète avec de l'eau le volume exact de 1 litre, et on ag La liqueur ne peut être conservée, même dans un flacon b bouché et à l'obscurité, que pendant un temps limité.

On pèse une prise d'essai de l'hyposulfite à essayer, soit 30 à 40 centigrammes, on la place dans un vase à réaction, on la dissout dans un peu d'eau, et on ajoute quelques gouttes d'eau amidonnée. Si l'hyposulfite à doser est en dissolution, on prélève avec une pipette jaugée, un volume déterminé de celle-ci, et on l'additionne de même d'eau amidonnée. On garnit une burette graduée de la liqueur titrée d'iode, et on laisse tomber goutte à goutte cette dernière dans le vase à réaction, que l'on agite constamment. Lorsque la tache bleue, que forme chaque goutte du réactif en arrivant dans le mélange, s'étend de plus en plus avant de disparaître par l'agitation, on verse le liquide avec lenteur. Quand une seule goutte ajoutée en plus donne une teinte bleue persistante, on lit le volume N de la liqueur employée.

Supposons que le dosage ait porté sur l'hyposulfite de soude. Ce sel, cristallisant avec 5 équivalents d'eau, son équivalent est $S^2NaO^3 + 5HO = 124$. D'après la formule rapportée plus haut, une quantité double, soit 248, réagit sur 127 d'iode. Chaque centimètre cube de liqueur titrée, contenant $0^{gr},01$ d'iode, détruit $h = 0^{gr},01953$ d'hyposulfite de soude cristallisé, car on a la proportion $\frac{248}{127} = \frac{h}{0,01}$, de laquelle on tire $h = \frac{248 \times 0,01}{127} = 0^{gr},01953$. Le poids d'hyposulfite à 5 équivalents d'eau contenu dans la prise d'essai est donc $N \times 0,01953$. Il ne reste plus qu'à traduire le résultat en centièmes par une simple proportion. Suivant la nature du sel analysé ou la forme que l'on veut donner au résultat, on substitue dans les calculs 2 équivalents de tout autre hyposulfite, ou même d'acide hyposulfureux ($2S^2HO^3 = 114$) aux 2 équivalents d'hyposulfite de soude.

Quand il s'agit de doser les faibles quantités d'hyposulfite exis

nt dans les eaux minérales, il est bon d'augmenter la dilution
e la liqueur d'iode.

Il est indispensable d'opérer à froid ; à chaud, la réaction cesse
être exactement conforme à la formule donnée ci-dessus.

II. — ACIDE SULFUREUX

1516. Dosage de l'acide libre. — L'iode, en présence de l'eau, change acide sulfureux en acide sulfurique, et passe lui-même à l'état d'acide iodhy-rique (M. Bunsen) :

$$S^2H^2O^6 + 2I + H^2O^2 = S^2H^2O^8 + 2HI.$$

La réaction ne s'effectue conformément à cette formule, que si l'on verse à peu l'acide sulfureux dans la solution d'iode prise en excès. On dose uite cet excès au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, avec ure d'amidon comme indicateur.

n se sert de la liqueur titrée d'iode indiquée plus haut (§ 1515), et conte- 0gr,01 d'iode par centimètre cube. On se sert aussi d'une dissolution d'hy- lfite de soude, contenant environ 24gr,80 ($\frac{2}{10}$ d'équivalent) de sel cristal- par litre, mais pour laquelle on a déterminé exactement le volume H espondant à 1 centimètre cube de la liqueur d'iode (§ 1515).

ec de l'eau distillée bouillie et refroidie en vase clos, c'est-à-dire bien ée d'air, on dilue d'abord la solution d'acide sulfureux à doser, de telle ière qu'elle ne contienne pas plus de 1/2 millième de son poids d'acide; effet, on en prélève un certain volume, avec lequel on complète exac- nt 1 litre ou 1/2 litre de dilution. On opère ensuite sur cette dernière. ans N centimètres cubes de liqueur titrée d'iode, mesurés à la pipette ée et placés dans un vase à réaction, on verse peu à peu un volume déter- V de la dilution d'acide sulfureux, en ayant soin que le volume du nd liquide soit insuffisant pour réagir sur la totalité de l'iode ; le mé- e additionné d'eau amidonnée doit donc rester bleu. Avec une burette uée, on verse alors dans la liqueur bleue de l'hyposulfite de soude titré, u'à ce qu'une seule goutte ajoutée en plus la décolore, soit L centi- res cubes. En retirant de N le nombre de centimètres cubes de la liqueur ode qui correspondent au volume L d'hyposulfite employé, soit $\frac{L}{H}$, la diffé- nce $N - \frac{L}{H}$ est évidemment le volume de cette même liqueur d'iode, qui ntient un poids d'iode équivalent à celui de l'acide sulfureux des V centi- ètres cubes de la dilution. D'autre part, 254 d'iode ($2I = 254$) réagissant ur une molécule d'acide sulfureux ($S^2H^2O^6 = 82$), chaque centimètre cube de iqueur d'iode qui contient 0gr,01 d'iode, correspond à $\frac{0{,}01 \times 82}{254} = 0^{gr},003228$ acide sulfureux.

Le poids d'acide sulfureux hydraté $S^2H^2O^6$ contenu dans la prise d'essai l'est donc $(N - \frac{L}{H}) \times 0{,}003228$.

La présence des acides chlorhydrique ou sulfurique ne gênant pas la réaction, la même méthode est applicable au dosage des sulfites et bisulfites solubles : on dissout préalablement ces sels dans beaucoup d'eau, que l'on additionne ensuite d'acide sulfurique ou chlorhydrique en excès.

III. — ACIDE SULFURIQUE

1517. Dosage par le densimètre. — L'acide sulfurique libre et concentré peut être dosé, d'une manière approchée, en déterminant sa densité au moyen d'un densimètre, vers 15°, et en cherchant dans la table donnée plus haut (§ 631) la teneur en acide qui correspond à la densité trouvée.

1518. Dosage acidimétrique. — L'acide libre et pur se dose plus exactement par les méthodes acidimétriques ordinaires. Le dosage s'opère bien directement, en laissant tomber dans un volume donné de l'acide à doser, additionné de teinture de tournesol, soit de la potasse titrée, soit de la baryte titrée.

Ainsi qu'il a été dit (§ 1499), le calcul se fait d'après la formule $A = \frac{VPe}{E}$, dans laquelle la valeur de e est 49 quand le résultat est traduit en SHO^4, 40 quand il est traduit en SO^3, et 16 quand il est traduit en soufre, E étant d'ailleurs l'équivalent de l'alcali employé, et P la teneur en cet alcali de 1 centimètre cube de liqueur alcaline titrée.

La teneur des liqueurs acidimétriques étant souvent établie par le volume d'un acide sulfurique exactement titré qu'elles saturent (§ 1498), le calcul de l'analyse est, dans ce cas, plus simple encore : les volumes d'acide sulfurique titré et d'acide sulfurique à doser, qui saturent un même volume de liqueur alcaline, contiennent, en effet, des poids d'acide égaux entre eux.

Avec les liqueurs alcalines normales, chaque centimètre cube de liqueur normale correspond à 0,049 d'acide $S^2H^2O^8$, à 0,040 d'acide supposé anhydre SO^3, et à 0,016 de soufre.

Lorsque l'acide à doser est concentré, on commence par en diluer, jusqu'à un volume déterminé, un poids exactement pesé.

1519. Dosage a l'état de sulfate de baryte. — La solubilité extrêmement faible du sulfate de baryte dans l'eau permet de doser pondéralement l'acide sulfurique sous forme de sel de baryte, que cet acide soit libre ou qu'il soit à l'état de sulfate. Bien pratiqué, ce dosage peut atteindre une grande précision.

La prise d'essai, contenant de 1 à 2 décigrammes d'acide, est mise en dissolution dans 100 centimètres cubes d'eau environ, et acidulée franchement par l'acide chlorhydrique. On porte la liqueur limpide à l'ébullition, soit dans un matras à fond plat,

et mieux encore, dans un vase à précipitations chaudes
109, § 155), et on y fait tomber goutte à goutte une solution
lorure de baryum, de manière à ne pas interrompre l'ébul-
n. Dans ces conditions, le sulfate de baryte se sépare cristal-
il est plus finement pulvérulent et susceptible de traverser les
s, lorsque la précipitation a lieu à une plus basse tempéra-
. On continue à verser du réactif aussi longtemps qu'une
te, ajoutée au liquide éclairci par le repos, produit un
ble; il est important cependant de n'en pas employer un trop
d excès. La précipitation terminée, on laisse déposer le pré-
é, puis on décante la liqueur claire (§ 324 et § 325) sur un
sans plis (§ 345), taillé d'une grandeur déterminée, de
à connaître le poids de cendres qu'il laisse à l'incinéra-
(§ 360); on opère d'ailleurs avec les précautions ordi-
s (§ 361), en ayant soin d'éviter les pertes et en graissant
égèrement le bord extérieur du vase, au point où s'effectue
lement, afin d'empêcher le liquide de mouiller la paroi
ieure et de s'écouler en la suivant (§ 325). La décantation
née, on verse dans le vase de l'eau bouillante, on agite avec
baguette de verre, et on laisse déposer de nouveau. La
ur claire est ensuite décantée sur le même filtre, puis rem-
e sur le précipité par de nouvelle eau bouillante, et ainsi de
. En un mot, on lave le précipité par décantation suivie de
ion (§ 374), jusqu'à ce que la liqueur de lavage qui s'écoule
ntonnoir cesse de se troubler par l'acide sulfurique dilué.
traîne alors la totalité du précipité sur le filtre, en le déta-
du vase par le jet d'une fiole à laver garnie d'eau
ante, ainsi que par le frottement d'une barbe de plume
2) ou d'une baguette de verre recouverte d'un tube de
houc. Le vase lavé doit présenter finalement une paroi
impide; de l'eau distillée avec laquelle on frotte sa surface
eure ne doit nullement se troubler.

filtre étant égoutté, on le sèche à l'étuve, on le laisse refroi-
n l'incinère et on calcine son contenu. On opère comme il
dit au § 206, en arrosant les cendres du filtre de quelques
es d'acide azotique dilué et pur, mélangé d'acide sulfurique.
ansforme ainsi en sulfate le sulfure de baryum, qui peut
formé par réduction, sous l'action à chaud de la matière
ique du papier. On ajoute ensuite la masse du précipité

de l'acide sulfurique (SHO^4) contenu d
on a $\frac{49}{116,5} = \frac{x}{P}$, et par suite $x = P\frac{49}{116,5}$. Po
cide calculé en anhydride sulfurique (SO^3
de même par le rapport des équivalents
le poids de soufre correspondant serait c
poids du sulfate de baryte par le rapport

1520. Le sulfate de baryte présente l'inconvé
dont le papier est un peu lâche, surtout quand c
mauvaises conditions, à basse température par e
de chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur dan
minue cet inconvénient ; une seule goutte d'un
donne le même résultat. Dans ce dernier cas, il e
précipité calciné et refroidi de quelques gouttes d'
d'acide sulfurique, et de calciner de nouveau a
des vapeurs blanches : on change ainsi en sulfa
baryum, réduites par la matière organique.

Le sulfate de baryte n'est soluble que dans 4
distillée froide, mais l'eau chargée de certains ré
quantités un peu plus importantes. Les acide
exercent une action dissolvante sensible ; la prés
hydrique est, nous l'avons dit, utile, mais un ex
sels, le chlorure de magnésium, l'azotate d'amm
lins sont dans le même cas : ils doivent être écar

L'erreur porte beaucoup plus souvent sur la
baryte de certains corps, qu'il entraîne en se pré
plus ensuite aux liqueurs de lavage. Le chloru
ainsi retenu par le précipité ; il peut être enlevé
étant lavé par décantation, on le traite par l'aci

à plusieurs reprises le même traitement. La présence du peroxyde de celle de l'acide phosphorique faussent aussi les résultats.
toutes ces raisons, il est utile, le dosage étant terminé, de s'assurer sulfate de baryte pesé ne contient pas de sels solubles. On le délaye l'acide chlorhydrique concentré, on chauffe au bain-marie pendant e temps, on ajoute de l'eau, on lave le produit, on le recueille sur un filtre calcine comme la première fois : le poids n'a pas changé si le traite- l'acide et le lavage n'ont enlevé aucune substance étrangère.

IV. — HYDROGÈNE SULFURÉ

1. Hydrogène sulfuré libre. — L'iode détruit l'hydrogène é en formant de l'acide iodhydrique et du soufre (§ 695) ; ndé sur cette réaction un dosage volumétrique de l'hydro- ulfuré (*sulfhydrométrie* de Dupasquier).

nt donnée une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, on ne pérer directement sur elle que si elle ne contient pas plus 004 de son poids d'hydrogène sulfuré (M. Bunsen). Dans le ntraire, la réaction serait incomplète ; il faudrait dès lors la solution avec de l'eau distillée, préalablement désaérée ébullition et refroidie. Un premier essai ayant indiqué une supérieure à la limite précitée, on doit recommencer le e après dilution.

se sert d'ordinaire d'une solution titrée d'iode à 10 grammes tre (§ 1515) ; une solution plus étendue de moitié convient pour le dosage de très faibles quantités.

prend un volume exactement mesuré de la solution à doser, 00 centimètres cubes, et on l'introduit dans un matras ou un vase à précipiter. On y ajoute quelques gouttes d'eau nnée, puis on y verse goutte à goutte, au moyen d'une bu emplie jusqu'au trait supérieur, la liqueur titrée d'iode. On constamment. Dès que la totalité de l'hydrogène sulfuré se détruite, une goutte de solution iodée, ajoutée en plus, l'amidon en bleu. C'est ce point précis que l'on établit, en nt, au besoin, les expériences. Il est nécessaire d'opérer ement pour éviter l'intervention de l'oxygène de l'air.

N le volume, exprimé en centimètres cubes, de la liqueur nécessaire pour détruire le poids x d'hydrogène sulfuré u dans les 100 centimètres cubes de liqueur traités. La on entre l'hydrogène sulfuré (HS = 17) et l'iode (I = 127)

se passe à équivalents égaux. Or, chaque centimètre
liqueur titrée contenant $0^{gr},01$ d'iode, $N \times 0,01$ est l
l'iode employé. On a donc la proportion $\frac{x}{N \times 0,01} = \frac{17}{127}$, d
on tire $x = \frac{17\ (N \times 0,01)}{127} = \frac{N \times 0,17}{127} = N \times 0,1338$. En re
17 par 16 dans le calcul, le résultat serait rapporté au
non plus à l'hydrogène sulfuré.

La présence de toute substance qui réagit sur l'iode
dosage.

1522. Hydrogène sulfuré des sulfures solubles. — La méth
dente s'applique également aux sulfures solubles dans l'eau.

Dans ce cas, il n'est plus nécessaire d'opérer sur des liqueurs a
dues que lorsqu'il s'agit de l'acide sulfhydrique libre.

Le calcul restant aussi le même, le résultat est traduit en hydr
furé ou en soufre, ce qui convient particulièrement lorsqu'il s'agit d
mélangés. En remplaçant l'équivalent de l'hydrogène sulfuré par ce
fure qu'il s'agit de doser, par 39 pour le sulfure de sodium NaS, p
le sulfure de potassium KS, etc., on obtient le résultat par rapport
supposés anhydres.

1523. Sulfures insolubles dans l'eau. — Le dosage d
dans les sulfures insolubles et dans les minéraux sulfur
qu'au préalable les éléments composant ces substances so
en solution. Le soufre est oxydé, changé en acide sulfur
pesé sous forme de sulfate de baryte. La méthode la plus
est la suivante.

On pulvérise *très finement* le sulfure à analyser, et on
une prise d'essai de $0^{gr},50$ environ, ou plus forte si le mi
pauvre en soufre; on la mélange intimement avec 50 fois s
d'une poudre faite avec 6 parties de carbonate de soud
1 partie de chlorate de potasse, les sels précités ayant été
blement reconnus exempts de sulfates. On introduit le t
un petit creuset de porcelaine, ou même de platine, en en
les particules adhérentes au mortier par un peu de carb
soude sec, qu'on verse ensuite dans le creuset. On cha
cement d'abord, sur un brûleur de Bunsen, puis on por
peu au rouge, et enfin on maintient pendant quelque t
fusion tranquille. On laisse refroidir, on traite le contenu
set par l'eau bouillante, dans une capsule de porcelaine
désagrégation du produit; on verse ensuite sur un filtre.

arties insolubles, avec le filtre qui les contient, par de l'eau lante, additionnée d'un peu de carbonate de soude, on filtre lave le résidu. Enfin on réunit toutes les liqueurs. Le soufre oxydé par le chlorate et changé en sulfate alcalin soluble. acidule les liquides par l'acide chlorhydrique, en opérant un matras, pour éviter les projections dues au dégagement z carbonique. On évapore à sec, dans une capsule de por- e, on arrose le résidu d'acide chlorhydrique, et on évapore iveau, afin de chasser l'acide azotique, ce qui exige la répé- de plusieurs traitements semblables. On reprend par l'eau, s la liqueur on dose l'acide sulfurique sous forme de sel ryte, en opérant ainsi qu'il a été dit (§ 1519).

remplace parfois le mélange de carbonate de soude et de te par un autre formé avec 3 parties de carbonate de soude 4 parties d'azotate de potasse; on additionne ce dernier ge d'une quantité de sel marin d'autant plus grande que le e traité est plus facilement décomposable par la chaleur, quantité pouvant s'élever jusqu'à 2 fois le poids de la masse. c les procédés d'oxydation précédents, les oxydes métal- insolubles dans les liqueurs alcalines, étant éliminés de eur par filtration, ne peuvent fausser le dosage : cela est ulièrement important pour le fer.

La dissolution des minéraux sulfurés, notamment celle des pyrites et de cuivre ou celle des blendes, dans lesquels on veut doser le peut être opérée par voie humide.

un flacon bouché à l'émeri de 120 centimètres cubes, on introduit e minerai pulvérisé très finement, et 80 centimètres cubes d'eau, puis sse tomber 4 à 5 centimètres cubes de brome pur, et on bouche im- ment pour éviter toute déperdition de l'hydrogène sulfuré, qui tend gager pendant les premiers moments. Avec les poids de réactifs précé- a masse s'échauffe à peine. On agite pendant cinq minutes. La réac- terminée quand tout le brome s'est dissous et quand on n'aperçoit moindre particule de soufre fixée sur les parois du flacon. On lors le liquide dans une capsule de porcelaine, en rinçant le flacon l'eau que l'on réunit au produit. Après avoir laissé d'abord le brome se vaporiser à l'air libre, on neutralise la liqueur, presque com- nt, par l'ammoniaque, mais sans former cependant de précipité per- puis on verse le mélange dans un vase à précipitations chaudes, nt de l'ammoniaque en excès préalablement tiédie : différents oxydes, particulier l'oxyde ferrique, sont précipités. On fait digérer pendant à vingt minutes la masse sur un feu doux, puis on filtre et on lave

le précipité. On dilue les liqueurs réunies et on y dose l'acide sulfu
l'état de sulfate de baryte. Afin d'éviter tout entraînement d'éléments
gers, la dilution doit être poussée jusqu'à 1 litre de liquide envi
gramme de sulfate de baryte à recueillir.

Un point important est d'employer du brome purifié par distillati
un appareil ne contenant pas de bouchons de caoutchouc vulcanisé au

On peut encore dissoudre à chaud le sulfure dans une eau régale c
de 1 partie d'acide chlorhydrique très concentré et de 3 parties d'ac
tique fumant, reconnus exempts d'acide sulfurique.

1525. Analyse d'une eau minérale sulfureuse. — Une eau m
sulfureuse peut renfermer le soufre sous plusieurs états. D'ordin
sortir de la source, on y trouve seulement de l'hydrogène sulfuré
monosulfures, mais par exposition à l'air, ces composés s'oxydent en
des hyposulfites et des polysulfures (§ 828).

Le soufre, qui est à l'état d'hydrogène sulfuré, se distingue diffi
de celui qui compose les sulfures, mais il n'en est pas de même de c
hyposulfites, lequel peut être dosé séparément. A cet effet, on mesure
timètres cubes de l'eau à analyser, et on opère sur eux exactement
il a été dit plus haut pour doser l'hydrogène sulfuré (§ 1521). T
comme les quantités de soufre à doser sont ici très faibles, il est
prendre une solution d'iode, *décime* de celle indiquée plus haut (§ 1
contenant par conséquent $0^{gr},001$ d'iode par centimètre cube : on
en mesurant 50 centimètres cubes de la solution ordinaire, à 10 g
d'iode par litre, et en les diluant jusqu'à 500 centimètres cubes.

Dans ces circonstances, l'iode ne réagit pas seulement sur l'hy
sulfuré et les sulfures (§ 1521 et § 1522), il détruit aussi les
fites (§ 1515) ; 1 équivalent d'iode détruit, soit 1 équivalent d'hy
sulfuré, de monosulfure ou de polysulfure, soit encore 2 équivalents
sulfite. Le dosage volumétrique accompli ne peut donc résoudre seu
blème.

On prend 150 centimètres cubes environ d'eau sulfureuse, on les ag
un flacon fermé qu'ils remplissent presque complètement, avec du c
de plomb en excès : ce sel fixe le soufre de l'hydrogène sulfuré et
tures, en formant du sulfure de plomb noir et insoluble, mais n'agi
les hyposulfites. Après dix minutes d'agitation, on filtre, on mesure
timètres cubes de la liqueur limpide, et on y dose les hyposulfites a
de l'iode (§ 1515).

Soit N le volume de liqueur iodée au millième, qui réagit dans le
titrage, N′ celui qui intervient utilement dans le second ; en appli
volume N—N′ le calcul indiqué plus haut (§ 1521), on a le poids d'hy
sulfuré existant dans 100 centimètres cubes de l'eau analysée, tant
libre qu'à l'état de monosulfure et de polysulfure ; toutefois, on n'
pas de tenir compte ici du titre dix fois plus faible de la liqueur d'i
ployée : le résultat sera donné par la formule $(N - N') \times 0{,}01338$.

D'autre part, chaque centimètre cube de liqueur d'iode corresp
$0^{gr},001$ d'iode, $N' \times 0{,}001$ est le poids d'iode qui a détruit l'hypo

is, 1 équivalent d'iode (I = 127) réagissant sur 2 équivalents d'acide sulfureux ($2\,S^2O^2 = 96$), on a la proportion $\frac{x}{N' \times 0{,}001} = \frac{96}{127}$, laquelle donne $N' \times 0{,}001 \times \frac{96}{127} = N' \times 0{,}001 \times 0{,}3779 = N' \times 0{,}0003779$, c'est-à-dire ids de l'acide hyposulfureux (S^2O^2).

ns l'application du mode de dosage rapide qui précède, certaines subs-s, qui existent souvent dans les eaux sulfureuses, réagissent sur l'iode et nt une erreur capable de fausser beaucoup le résultat; il en est ainsi des nates et silicates alcalins. Pour éliminer ces substances, on additionne à analyser d'un excès de chlorure de baryum, en notant le changement lume occasionné par l'addition du réactif. Celui-ci forme du carbonate silicate de baryte insolubles, en même temps que des chlorures alcalins. filtration, on opère comme il vient d'être dit, et on tient compte dans le de la dilution causée par le traitement au sel de baryte.

D. — Chlore.

5. Acide chlorhydrique libre. — 1° *Dosage par le densimètre.* — les mélanges d'acide chlorhydrique et d'eau, notablement chargés d'a-la teneur en acide peut être déterminée grossièrement au moyen du ètre. Une table donnée plus haut (§ 677) fait connaître, en effet, les és des divers mélanges d'acide et d'eau.

Dosage acidimétrique. — Le dosage acidimétrique de l'acide chlorhy- se fait sans difficulté particulière, par la méthode générale (§ 1499), uant préalablement la liqueur à doser, si elle est trop concentrée. Le se fait d'après la formule ordinaire $A = \frac{VPe}{E}$, dans laquelle la valeur st 36,5 quand le résultat est traduit en acide chlorhydrique (HCl), et quand il est traduit en chlore. Avec les liqueurs acidimétriques nor-, chaque centimètre cube de ces dernières correspond à $0^{gr},0365$ le HCl et à $0^{gr},0355$ de chlore.

Dosage volumétrique à l'état de chlorure d'argent. — Après neutra-on exacte, l'acide chlorhydrique peut être dosé volumétriquement au n d'une solution titrée d'azotate d'argent, avec le chromate d'argent e indicateur. L'acide devant être d'abord neutralisé, cette méthode ne e pas de celle qui sera développée plus loin pour le dosage de l'acide hydrique dans un chlorure (§ 1529).

527. *Dosage pondéral à l'état de chlorure d'argent.* — La e d'essai étant mise en dissolution dans l'eau distillée et addi-ée de quelques gouttes d'acide azotique, on y verse un léger s de solution d'azotate d'argent, en s'arrêtant lorsque la ur, agitée puis éclaircie par le repos, ne se trouble plus par ddition nouvelle de réactif. On opère dans un vase à précipi-ns chaudes; la précipitation opérée, on tiédit le mélange au

bain-marie, puis on laisse déposer. La présence de l'azotate d'argent en excès facilite la séparation du précipité. On graisse très légèrement le bord extérieur du vase et on décante le liquide sur un filtre sans plis (§ 345 et § 354), fournissant un poids de cendres connu, et en opérant avec toutes les précautions recommandées antérieurement en pareil cas (§ 361 et § 324). On verse ensuite de l'eau bouillante sur le précipité laissé dans le vase, on agite avec soin, et, après dépôt, on décante de nouveau le liquide sur le filtre. On continue ainsi à laver le chlorure d'argent par décantation suivie de filtration (§ 374), et quand les liqueurs de lavage sont neutres au tournesol et ne se troublent plus par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, on fait passer la totalité du précipité sur le filtre (§ 362). Enfin, avec le jet d'une fiole à laver dirigé sur le bord du filtre, on réunit au fond de celui-ci la totalité du précipité. On laisse égoutter le filtre, puis on le sèche à l'étuve.

On sépare le précipité du filtre (§ 206) et on incinère à part ce dernier, dans un petit creuset de porcelaine taré ; on imbibe ensuite les cendres d'eau régale, pour changer en chlorure l'argent réduit pendant l'incinération, et on calcine de nouveau. On verse le précipité dans le creuset refroidi, en évitant toute déperdition, on l'imbibe de quelques gouttes d'eau régale, qui change en chlorure les traces de sous-chlorure noir, formées par l'action de la lumière, on chauffe doucement pour chasser le liquide, puis on chauffe plus fortement jusqu'à ce que la fusion du chlorure d'argent se manifeste au contact des parois du creuset. On ferme alors celui-ci et on le met à refroidir dans un vase à dessécher. Une seconde pesée du creuset donne, par différence, le poids du chlorure d'argent et des cendres du filtre réunis. On soustrait du poids total celui des cendres, et on a enfin le poids P du chlorure d'argent.

Étant donné que 1 équivalent de chlorure d'argent (AgCl = 143,5) correspond à 1 équivalent d'acide chlorhydrique (HCl = 36,5), si l'on appelle x le poids d'acide chlorhydrique cherché, on a la proportion $\frac{x}{P} = \frac{36,5}{143,5}$; celle-ci donne $x = P\,\frac{36,5}{143,5}$. La fraction $\frac{36,5}{143,5} = 0,2544$ est un facteur constant ; on a donc $x = P \times 0,2544$. Pour rapporter le résultat au chlore (Cl = 35,5), on aurait de même $x = P\,\frac{35,5}{143,5}$, ou $x = P \times 0,2474$.

l'insolubilité du chlorure d'argent donne une grande précision
ette méthode. Il faut avoir soin cependant de ne pas chauffer
iqueur avant l'addition du sel d'argent, l'acide chlorhydrique
t volatil et donnant du chlore en présence de l'acide azotique
id.

e creuset peut être débarrassé du produit fondu qui y adhère,
éposant sur le chlorure d'argent quelques petites lamelles
inc, que l'on arrose d'acide sulfurique dilué. L'hydrogène
gé réduit le chlorure d'argent (§ 1146), et le métal se détache
ite facilement.

emploi de l'eau régale fait écarter ici l'usage du creuset
latine.

8. CHLORURES. — 1° *Dosage pondéral à l'état de chlorure d'argent.* méthode qui vient d'être indiquée (§ 1527) pour le dosage de l'acide est également applicable aux chlorures, toutes les fois que ces derniers trouvent en présence d'aucun sel susceptible de précipiter l'azotate nt acide ou de dissoudre le chlorure d'argent. On met la prise d'essai solution dans l'eau, on acidule la liqueur par un peu d'acide azotique, opère ensuite comme dans le cas de l'acide libre.

résultat obtenu peut être rapporté au chlorure métallique qui l'a fourni; it pour cela de remplacer dans les formules données plus haut (§ 1527) valent de l'acide chlorhydrique ou du chlore par celui du chlorure ique en question.

29. 2° *Dosage volumétrique.* — Le chlore d'un chlorure se volumétriquement au moyen d'une solution titrée d'azotate ent, qui forme du chlorure d'argent insoluble ; le terme de la ion est reconnu au moyen du chromate de potasse, lequel e du chromate d'argent rouge dès qu'un excès d'argent se e introduit dans le mélange.

solution titrée d'azotate d'argent peut être dosée avec pré- en changeant en chlorure l'argent qu'elle renferme (§ 1619); fois, étant donnée l'exactitude avec laquelle on purifie l'ar- métallique, il vaut mieux opérer en dissolvant le poids voulu ent pur. Une solution contenant 1/10 d'équivalent d'ar- (*décime de normale*) est d'un usage commode : on l'obtient sensiblement exacte en dissolvant $10^{gr},8$ d'argent bien pur = 108) dans 100 centimètres cubes d'acide azotique pur, orant à siccité pour chasser l'acide en excès, reprenant par et complétant 1 litre de liqueur.

Ce dernier point est important, le chromate d'ar
dicateur étant soluble dans les acides. Au moy
que l'on a garnie d'azotate d'argent titré, on
dans le mélange, en agitant vivement avec une b
Chaque goutte produit en tombant une coloratio
paraît ensuite tant que la masse contient un chl
tion ; mais, dès que la totalité du chlore a été pr
tion rouge persiste. On s'attache à reconnaître l
une goutte de liqueur titrée, ajoutée en plus,
rouge persistante, et on lit sur la burette le
liqueur employée.

Soit P le poids d'argent contenu dans 1 centimèt
titrée, VP est le poids de métal équivalent au p
contenu dans la prise d'essai. On a la proporti
l'on tire $x = \mathrm{VP}\frac{35,5}{108} = \mathrm{VP} \times 0,3287$. En remplaç
ou par l'équivalent du chlorure analysé, le résult
à l'acide chlorhydrique ou à ce chlorure lui-mê

Avec la liqueur décime de normale, chaque
employé correspond à 0,00355 de chlore ou à
chlorhydrique ; le résultat cherché serait donc
$\mathrm{V} \times 0,00365$.

Cette méthode comporte une assez grande exa
elle permet de ne pas perdre une analyse dans l
versé par erreur trop d'azotate d'argent, ce

employée, d'une quantité correspondante à celle du chlorure de sodium ajouté. D'autre part, le chromate d'argent est légèrement soluble, et une proportion assez sensible de sel d'argent doit être ajoutée en trop pour colorer la masse. Pour éviter toute erreur de ce fait, on opère sur un volume constant de liquide, ce qui rend l'erreur constante, puis on détermine la quantité de liqueur titrée qui est nécessaire pour donner la coloration voulue à ce volume constant d'eau chargée de chromate ; on diminue d'autant la valeur de V que l'on a trouvée.

1530. Chlorométrie. — La chlorométrie a pour objet de déterminer la quantité de chlore *actif* que peuvent fournir les *chlorures décolorants* (§ 831 et § 904), c'est-à-dire la quantité de chlore libre que ces mélanges dégagent quand on les traite par un excès d'acide dilué :

$$CaO,ClO + CaCl + 2(SO^3,HO) = 2(CaO,SO^3) + 2Cl + 2HO.$$

Gay-Lussac a exprimé la richesse des chlorures décolorants en *degrés chlorométriques*, le nombre de ces degrés étant fixé par celui des litres de chlore gazeux, à 0° et sous la pression $0^m,760$, que peut donner 1 kilogramme du chlorure décolorant considéré.

1° *Méthode de Gay-Lussac.* — Le principe de cette méthode consiste à déterminer volumétriquement la quantité du chlorure décolorant qu'il faut prendre pour que son chlore actif, mis en liberté en présence de l'eau, peroxyde un poids donné d'acide arsénieux :

$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl.$$

On reconnaît que le chlorure a été versé en excès, à l'action décolorante qu'il exerce sur de l'indigo ajouté au mélange.

Pour faire l'essai chlorométrique d'un chlorure de chaux, sur un échantillon présentant autant que possible sa composition moyenne (§ 1487), on en pèse 10 grammes, on les broie dans un mortier de porcelaine, on ajoute un peu d'eau afin de former une bouillie homogène, que l'on délaye lentement en ajoutant des quantités d'eau croissantes. On verse le tout dans une carafe jaugée de 1 litre ; on lave le mortier, à plusieurs reprises, avec de l'eau que l'on verse ensuite dans le vase jaugé. On complète avec de l'eau le volume de 1 litre et on agite. La liqueur doit être em-

ployée immédiatement ; elle contient $0^{gr},01$ de chlorure de chaux par centimètre cube.

On a préparé d'autre part une solution arsénieuse, appelée par Gay-Lussac *liqueur arsénieuse normale*, mais dont la composition ne correspond pas à la définition admise aujourd'hui pour les liqueurs normales (§ 1489), c'est-à-dire à 1 équivalent par litre : cette dissolution renferme le poids d'acide arsénieux nécessaire pour qu'elle réagisse sur son propre volume de chlore gazeux. Le poids de 1 litre de chlore étant $3^{gr},170$, on prend un poids d'acide arsénieux qui soit au précédent comme 1 équivalent d'acide arsénieux (AsO^3) = 99 est à 2 équivalents de chlore ($2Cl = 71$) : ce poids est $4^{gr},4201$; on a, en effet, $\frac{p}{3,170} = \frac{99}{71}$, d'où $p = \frac{99 \times 3,170}{71} = 4,4201$. On pèse donc $4^{gr},4201$ d'anhydride arsénieux pur, et on les dissout à chaud dans 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, mélangés d'un égal volume d'eau ; on verse dans une carafe jaugée de 1 litre, on rince le vase dans lequel la dissolution a été opérée, avec de l'eau qu'on ajoute au liquide ; après refroidissement, on complète le volume de 1 litre et on mélange exactement.

Avec une pipette jaugée, on prélève 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, en ayant soin de ne pas laisser pénétrer dans la bouche cette liqueur qui est extrêmement toxique. On évite tout accident de ce genre en fixant au-dessus de la pipette, par un caoutchouc, un tube portant en son milieu une boule ; celle-ci forme réservoir entre la bouche et la pipette. On laisse écouler dans un vase à réaction la liqueur arsénieuse mesurée, et on la colore en ajoutant une goutte d'indigo en solution sulfurique. Après avoir garni une burette de la solution de chlorure de chaux, on verse goutte à goutte cette dernière dans la liqueur bleue, que l'on agite constamment. L'acide chlorhydrique existant en grand excès dans la solution arsénieuse, décompose immédiatement le chlorure décolorant, met le chlore en liberté et provoque ainsi l'oxydation de l'acide arsénieux. Tant que ce dernier subsiste dans le mélange, l'indigo n'est pas détruit par le chlore ; mais, dès que la totalité du réactif réducteur a été oxydée, l'indigo se trouve attaqué à son tour et décoloré. En recommençant plusieurs fois l'expérience, on détermine le point précis où une goutte de la solution de chlorure suffit pour déterminer la décoloration. Quelque soin que l'on prenne d'agiter, le chlore se trouvant en excès, pendant un moment, au voisinage de la goutte

hypochlorite qui tombe dans le mélange, l'indigo se détruit
eu à peu durant l'expérience ; il est bon, lors du dernier essai,
n'ajouter l'indigo qu'au moment d'introduire les dernières
uttes qui produiront la décoloration. Il est important, pour
iter toute déperdition de chlore, de ne pas prendre une solu
on de chlorure décolorant d'une concentration plus forte que
lle indiquée. On ne peut verser inversement la liqueur arsé-
euse dans l'hypochlorite : cette liqueur contenant un excès
acide chlorhydrique, et celui-ci mettant plus de chlore en li-
erté que l'acide arsénieux ajouté en même temps n'en peut
sorber, on perdrait du chlore.

Soit N le nombre de centimètres cubes de solution de chlorure
u'il a fallu ajouter, $N \times 0{,}01$ est le poids de chlorure décolo-
nt qu'il contient ; ce poids peroxydant 10 centimètres cubes de
queur arsénieuse, fournit 10 centimètres cubes de chlore.

Appelant x le nombre de litres de chlore dégagé par 1 kilo-
amme de chlorure décolorant, c'est-à-dire le degré chlorométri-
que, on a la proportion $\frac{10}{N \times 0{,}01} = \frac{x}{1}$, d'où $x = \frac{10}{N \times 0{,}01}$, ou bien
$= \frac{1000}{N}$. Les chlorures de chaux du commerce, titrent de 80 à
degrés chlorométriques.

Si l'on remarque que chaque degré chlorométrique correspond
litre de chlore, soit $3^{gr},17$ de chlore, dégagé par 1000 grammes
chlorure analysé, on voit que le résultat précédent peut être
luit en un résultat pondéral, exprimé en millièmes, en multi-
nt par 3,17 le nombre des degrés chlorométriques.

e dosage d'un *chlorure de chaux liquide*, d'une *eau de Javel*
l'une *liqueur de Labarraque*, se fera de la même manière,
un volume mesuré de ces liquides; on aura soin cependant
diluer préalablement ces substances, de telle manière que la
eur avec laquelle on opérera ne puisse pas contenir plus de
propre volume de chlore.

31. 2° *Méthode de Penot.* — Ce mode d'analyse est fondé sur la même
ion que le précédent. Il diffère de celui-ci en ce qu'on opère en milieu
in et non en milieu acide; le terme de la réaction est reconnu par l'ac-
qu'exerce le chlore sur l'iodure de potassium en présence de l'amidon,
e mis en liberté donnant de l'iodure d'amidon bleu.
iodure de potassium amidonné est employé sous forme de papier réactif.
r préparer celui-ci, on délaye 3 grammes d'amidon dans 250 centimètres
es d'eau froide, on porte à l'ébullition en agitant, puis on ajoute 1 gramme

d'iodure de potassium et 1 gramme de carbonate de soude pur et cristallisé. Dans la liqueur refroidie, on trempe des bandelettes de papier serré mais non collé, que l'on fait ensuite sécher et que l'on conserve en flacon bouché.

La liqueur arsénieuse s'obtient en dissolvant, à l'ébullition, 4gr,420 d'anhydride arsénieux pur, dans 500 grammes d'eau chargée de 13 grammes de carbonate de soude pur et cristallisé; après refroidissement, on transvase dans une carafe jaugée de 1 litre, on rince la capsule en réunissant les eaux de lavage à la solution, et on complète avec de l'eau distillée le volume de 1 litre. Cette liqueur s'oxydant à l'air, il est indispensable de la conserver dans un flacon exactement bouché.

On prépare la solution de chlorure de chaux comme dans le procédé de Gay-Lussac (§ 1530), on en mesure 50 centimètres cubes, que l'on verse dans un vase à précipiter, puis on ajoute, goutte à goutte et en agitant, la liqueur arsénieuse alcaline, dont on a garni une burette graduée. De temps en temps, avec une baguette imprégnée du mélange, on touche un papier ioduré amidonné, et on observe que la coloration bleue se développe de moins en moins intense. Lorsque cette coloration se montre pâle, on est averti de l'approche du terme de la réaction; on verse alors avec précaution la liqueur arsénieuse. On s'arrête quand, une goutte ayant été ajoutée en plus, le papier reste incolore. Soit N le volume de liqueur employé.

Les 50 centimètres cubes de solution de chlorure décolorant renferment $\frac{10^{gr}}{20}$ ou 0gr,5 de matière. Chaque centimètre cube de liqueur arsénieuse correspondant à son volume de chlore actif, 0gr,5 de matière fournit N centimètres cubes de chlore, 1 gramme en fournit 2 N centimètres cubes, et par suite 1 kilogramme en fournit 2000 N centimètres cubes. Comme le degré chlorométrique est exprimé en litres et non en centimètres cubes, 2 N est le degré chlorométrique cherché.

1532. 3° *Méthode de M. Bunsen.*— Ce procédé consiste à dégager le chlore actif au sein d'une liqueur chargée d'iodure de potassium, et à doser ensuite l'iode mis en liberté. Le dosage de chlore est ainsi changé en un dosage d'iode.

On prépare une solution du chlorure décolorant à 0gr,01 par centimètre cube, comme pour le procédé de Gay-Lussac (§ 1530). On en mesure 10 centimètres cubes, on les mélange dans un vase à réaction avec un excès quelconque d'iodure de potassium pur, soit avec 6 ou 8 centimètres cubes de la solution à 10 pour 100 employée comme réactif, et on ajoute de l'eau de façon à former environ 100 centimètres cubes de liquide. On verse ensuite dans le mélange de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction acide manquée. Le chlore actif, dégagé par l'acide chlorhydrique, décompose l'iodure de potassium et met en liberté une quantité d'iode équivalente. On dose celle-ci au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, avec l'emploi d'amidon comme indicateur (§ 1533).

L'hyposulfite étant titré par rapport à l'iode et correspondant à p' d'iode (I = 127 par centimètre cube, correspondra à un poids p de chlore (Cl = 35,5

par la formule $p = \frac{p' \times 35,5}{127}$, car on a $\frac{p}{p'} = \frac{35,5}{127}$. Ce résultat étant fourni ,1 de chlorure décolorant, en le multipliant par 10 000, on aura le poids lore fourni par 1 kilogramme. Enfin, en divisant ce dernier par le poids litre de chlore, soit 3gr,170, on aura le degré chlorométrique.

E. — Iode.

33. Iode libre. — La réaction utilisée plus haut pour doser yposulfites au moyen de l'iode (§ 1515), peut être appliquée ens inverse à doser l'iode libre avec une solution titrée d'hylfite de soude.

n emploie la même liqueur iodique, contenant par litre rammes d'iode, parfaitement pur et sec, dissous à la faveur peu d'iodure de potassium, pur d'iodate.

n se sert de cette liqueur pour titrer exactement la solution posulfite de soude qui servira à faire l'essai. Cette dernière répare en formant 1 litre de solution avec une quantité posulfite de soude pur et cristallisé, sensiblement équivalente le de l'iode existant dans la première liqueur, soit 19gr,74. ne l'hyposulfite retient toujours de l'eau d'interposition, il ndispensable de déterminer le titre exact de la seconde ur au moyen de la première. On opère pour cela comme il dit au § 1515, c'est-à-dire qu'on verse dans 20 centimètres de la solution d'hyposulfite, additionnée d'eau amidonnée, liqueur d'iode jusqu'à coloration bleue persistante. Soit n ume de la liqueur d'iode, démontré nécessaire par plusieurs ences; $n \times 0,01$ sera le poids d'iode correspondant aux ntimètres cubes de solution d'hyposulfite, et $\frac{n \times 0,01}{20}$, c'est-à- $\frac{n}{2000}$ sera le poids d'iode p correspondant à 1 centimètre de la même solution.

la substance dans laquelle il s'agit de doser l'iode libre est , on en pèse un certain poids, soit 2gr,5 environ, que l'on t dans de l'eau additionnée d'un peu d'iodure de potas- de manière à faire un volume déterminé V, 250 centis cubes par exemple. On place cette solution dans une te, et on la verse peu à peu dans 20 centimètres cubes de on titrée d'hyposulfite, mesurés à la pipette jaugée et addiés de quelques gouttes d'eau amidonnée. Soit N le nombre

de centimètres cubes nécessaires pour produire la colo bleue. Le poids d'iode contenu dans ce volume de liqu évidemment 20 p; celui qui existe dans la prise d'ess $x = 20\,p\,\frac{V}{N}$, car on a la proportion $\frac{20\,p}{N} = \frac{x}{V}$.

Il est indispensable d'opérer à froid.

1534. Iodures. — 1° *Procédé de Duflos.* — Si l'on cha iodure métallique avec du perchlorure de fer pur, de l'i mis en liberté et se dégage, tandis que le perchlorure de réduit :

$$Fe^2Cl^3 + KI = 2FeCl + KCl + I.$$

Tel est le principe du procédé.

On se sert d'un appareil distillatoire tel que ceux des figu (§ 1590) et 348 (§ 1591). On introduit dans le ballon 1 g d'iodure à essayer, 30 grammes d'eau, et un excès de p rure de fer *bien exempt de chlore libre*, soit 15 centimètre de la solution officinale (§ 980), et on bouche aussitôt. qui emmènera les vapeurs formées plonge dans un ballon col ou dans une cornue renversée, contenant de l'eau de quelques grammes d'iodure de potassium. On chauffe lange jusqu'à l'ébullition, que l'on prolonge pendant q minutes; l'iode est entraîné par la vapeur d'eau et se disso l'iodure de potassium. Lorsque le tube n'est plus coloré l'iode libre, on met fin à l'opération; on lave le tube à de potassium, puis à l'eau distillée, en réunissant les eaux d à l'iodure de potassium ioduré. Avec la totalité des liqu de l'eau, on complète un volume V, soit 250 centimètres

Opérant avec cette liqueur, sur 10 centimètres cubes d tion d'hyposulfite de soude titrée, additionnés d'eau amid on cherche, comme il a été dit plus haut (§ 1533), le vol qu'il faut en ajouter pour obtenir la coloration bleue. Ce v contient le poids p d'iode qui correspond aux 10 centimètres de la solution d'hyposulfite; dès lors $\frac{p \times V}{N}$ est le poids d contenu dans la prise d'essai. Ce résultat exprimé en iode ($I = 1$ peut être rapporté à l'iodure analysé, d'équivalent E, en le m pliant par $\frac{127}{E}$.

On remarquera que le perchlorure de fer s'étant changé

chlorure, les méthodes d'analyse qui permettent de déter-
r le fer sous ses deux états (§ 1582 et § 1583) permettent par
le dosage indirect de l'iode dans un iodure, en opérant sur
ls de fer restés dans le ballon. Il faut alors partir de perchlo-
de fer absolument exempt de protochlorure.

. 2° *Procédé de Péan de Saint-Gilles.* — Le dosage de l'iode dans
ure soluble peut être effectué encore en utilisant l'action exercée sur
par le permanganate de potasse, oxydant qui ne réagit pas sur les
es et bromures (Péan de Saint-Gilles) :

$$KI + 2(Mn^2O^7,KO) + H^2O^2 = IO^5,KO + 2(KO,HO) + 4MnO^2.$$

répare une solution de permanganate de potasse contenant 5 grammes
el par litre, et on la titre exactement (§ 1593 et suivants).
répare également une solution d'hyposulfite de soude contenant par
grammes de sel cristallisé, et on la titre par rapport à la liqueur de
ganate, sur laquelle elle réagit conformément à la formule suivante :

$$O^7,KO + 6S^2NaO^3 + H^2O^2 = 3S^4NaO^6 + KHO^2 + NaHO^2 + 2MnO^2.$$

effet, on mesure 10 centimètres cubes de solution de permanganate,
verse dans un matras avec 200 centimètres cubes d'eau, et un peu de
te de soude pour alcaliniser, puis on ajoute l'hyposulfite avec une
, jusqu'à décoloration du liquide. Cette décoloration est facilement
, malgré la précipitation d'oxyde de manganèse, quand les liqueurs
s diluées, l'oxyde se déposant alors rapidement. Soit n le volume de
ulfite employé.
ise une prise d'essai de l'iodure à doser, on la dissout dans un matras
centimètres cubes d'eau, on alcalinise par un peu de carbonate de soude,
orte à l'ébullition. On verse goutte à goutte, dans la liqueur bouil-
un volume déterminé, soit 50 centimètres cubes de la solution de
ganate, ce volume étant dans tous les cas suffisant pour que le
reste nettement coloré en rouge, quand, après quelques minutes
ition, on laisse déposer l'oxyde de manganèse qu'il tient en sus-
n.
agit alors de doser dans le mélange le permanganate ajouté en trop.
e but, on laisse refroidir, on verse le contenu du matras dans un vase
on ajoute les eaux de lavage du matras, on complète 1 litre de liqueur,
mêle avec soin. Après dépôt, on prélève avec une pipette jaugée
ntimètres cubes du liquide ainsi obtenu, on les place dans un vase à
ons, et on y laisse tomber, à l'aide d'une burette, de l'hyposulfite de
jusqu'à décoloration. Soit n' le volume de l'hyposulfite nécessaire.
10 centimètres cubes de permanganate correspondent à n centimètres
d'hyposulfite, on a la proportion $\frac{10}{n} = \frac{v}{n'}$, qui donne pour le volume v de

permanganate détruit dans la dernière opération $v = \frac{10\,n'}{n}$, et par suite $50 - \frac{10\,n'}{n} = N$ pour le volume de permanganate qui correspond à l'iode dosé. Le poids de permanganate, contenu dans 1 centimètre cube de la liqueur titrée, étant p, le poids du même sel correspondant au poids x d'iode à doser dans l'essai est pN. Or 2 équivalents de permanganate ($2\,Mn^2O^7,KO = 316$) réagissant sur 1 équivalent d'iode ($I = 127$), on a la proportion $\frac{x}{pN} = \frac{127}{316}$, de laquelle on tire $x = \frac{127\,pN}{316}$. En remplaçant le nombre 127 par l'équivalent de l'iodure analysé, par 166 pour l'iodure de potassium, par 150 pour l'iodure de sodium, etc., on rapporte le résultat au sel lui-même et non plus à l'iode qu'il renferme.

F. — Phosphore.

1536. Acide phosphorique. — 1° *Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.* — Ce procédé de dosage consiste à précipiter l'acide phosphorique sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien $PO^5,2\,MgO,AzH^4O + 12\,HO$, que l'on change ensuite par calcination en pyrophosphate de magnésie $PO^5,2\,MgO$; on détermine le poids de ce dernier. Cette méthode est applicable, soit à l'acide phosphorique libre, soit aux phosphates alcalins; elle ne peut être pratiquée directement et sans modification en présence des terres et des oxydes métalliques proprement dits (§ 1540). Il ne convient pour les pyrophosphates et les métaphosphates que si ces composés sont préalablement transformés en phosphates, par ébullition très prolongée de leurs solutions acidulées à l'acide sulfurique.

On prépare à l'avance, une solution que nous désignerons pour abréger sous le nom de *mixture magnésienne*, et qui est composée de : sulfate de magnésie cristallisé 1 partie, chlorhydrate d'ammoniaque 1 partie, ammoniaque concentrée 4 parties, eau 8 parties. Cette mixture, abandonnée pendant quelques jours à elle-même dans un flacon fermé, est ensuite filtrée et ne doit être employée que parfaitement limpide; 10 centimètres cubes précipitent environ $0^{gr},24$ d'acide phosphorique.

On pèse une prise d'essai de la matière à analyser, contenant de 1/4 à 1/3 de gramme d'acide, on la dissout dans 50 ou 60 centimètres cubes d'eau, en opérant dans un vase à précipitations chaudes (fig. 109, § 155), et on alcalinise légèrement la liqueur par l'ammoniaque. Au mélange limpide, on ajoute de la mixture magnésienne, en quantité suffisante pour précipiter la totalité de

de, mais non en grand excès, ce qui est facile si l'on tient pte des données ci-dessus. On mélange exactement les liquides igitant le vase, puis, recouvrant celui-ci d'une lame de verre, 'abandonne à lui-même pendant une ou deux heures : le phos- te ammoniaco-magnésien se dépose cristallin. La séparation a plus grande partie étant opérée, on ajoute au mélange 1/4 de volume d'ammoniaque, et, après agitation, on abandonne nouveau le vase couvert, pendant une dizaine d'heures au is.

verse le liquide limpide sur un filtre sans plis, dont le s des cendres est connu (§ 360) ; on mélange aux premières es filtrées de la mixture magnésienne et un peu d'ammo- ie, afin de s'assurer que la précipitation est complète et cun trouble ne se produit plus, même après quelque temps rès agitation. On filtre alors la totalité du liquide décanté les précautions usitées (§ 324 et § 325), puis on lave le pré- cristallin, par décantation suivie de filtration (§ 374), un mélange de 3 parties d'eau et de 1 partie d'ammoniaque, ssant les lavages jusqu'à ce que les liquides filtrés ne trou- plus l'azotate d'argent, après avoir été acidulés par l'acide ue. L'insolubilité du précipité dans l'eau ammoniacale t pas absolue, il faut éviter de prolonger inutilement les s. On fait enfin passer tout le précipité (§ 362) sur le filtre, sèche celui-ci à l'étuve.

sépare autant que possible le précipité du filtre, on incinère nier dans un creuset de platine taré (§ 206), ce qui, dans actuel, exige une calcination prolongée ; après refroidisse- on arrose les cendres avec une goutte d'acide azotique porte de nouveau au rouge. Cette dernière opération a pour le brûler les traces de charbon dont le produit retarde la ustion complète. On ajoute le précipité dans le creuset, et on rte au rouge pendant quelque temps pour le transformer en phosphate de magnésie; s'il reste grisâtre, on l'imbibe d'un d'acide azotique pur et on le calcine de nouveau au rouge. s refroidissement dans le vase à dessécher, on pèse.

phosphate ammoniaco-magnésien n'étant pas absolument uble dans l'eau ammoniacale, l'usage d'un filtre disposé sur ne de platine et fonctionnant avec succion (§ 354), présente e grands avantages.

qui donnerait $x = p \times 0{,}0350$.

1537. 2° *Dosage volumétrique par l'ur*
basé sur la précipitation de l'acide phos
d'urane, la présence d'un excès de ce der
la coloration brun rouge qu'il fournit a
potassium (Leconte).

On prépare d'abord une *solution d'acét*
100 grammes d'acétate de soude cristalli
d'acide acétique cristallisable, et de l'eau
fisante pour faire 1 litre de liqueur.

On prépare ensuite une *solution d'uran*
mes d'azotate d'urane pur dans 800 cen
d'eau distillée, ajoutant de l'ammoniaque
trouble léger, puis de même de l'acide ac
raître le trouble produit, et enfin de l'ea
compléter le volume de 1 litre. Cette liqu
précision, au moyen d'une *solution de pho*
connue.

On obtient cette dernière en dissolva
phosphate mono-ammonique et complét
de liqueur ; si le sel est pur, comme il c
d'acide phosphorique PO^5, la liqueur do
cet acide par centimètre cube. On établ
deux dosages concordants, à l'état de pyr
(§ 1536), de l'acide phosphorique qu'ell

ase de platine taré, calcinant au rouge le résidu, et pesant ; le phosphate de soude formé (PO^5, $2\,NaO = 133$) contient les $\frac{71}{133}$ de poids d'acide ($PO^5 = 71$).

our titrer la liqueur d'urane, on la place dans une burette ; ıtre part, dans une capsule de porcelaine ou dans un vase à cipitations chaudes, sur lesquels on a marqué par un trait ıuge le niveau atteint par 75 centimètres cubes de liquide, ntroduit 10 centimètres cubes de la solution titrée de phos- e alcalin, avec 5 centimètres cubes d'acétate de soude acide et ntimètres cubes d'eau. On fait bouillir et on laisse tomber la ur d'urane dans le mélange agité constamment. Avec une ette trempée dans une solution de ferrocyanure de potassium xième, on a déposé à l'avance quelques gouttelettes de cette on sur une assiette de porcelaine, qui a été préalablement ée avec un linge gras, afin de l'empêcher de se mouiller facile- . Avec une autre baguette imprégnée du mélange en réaction, porte de temps en temps dans une des gouttelettes de ferro- ıre un peu de ce mélange : dès que le sel d'urane soluble ouve en excès, la dernière gouttelette touchée montre une ation rougeâtre. On lit alors le volume v de la liqueur d'urane, orrespond aux 10 centimètres cubes de solution de phosphate in, contenant g grammes de PO^5 par centimètre cube. Le s p d'acide phosphorique (PO^5) précipité par 1 centimètre cube queur d'urane sera $p = \frac{10g}{v}$, car on a la proportion $\frac{10g}{v} = \frac{P}{1}$.

pèse ou on mesure une prise d'essai de la substance à ana- , contenant environ 1/4 de gramme d'acide, sous forme d'acide ou de phosphate alcalin ; on la dissout par un peu d'eau, dans se marqué d'un trait de jauge à 75 centimètres cubes, on ralise par l'ammoniaque, puis on ajoute une trace d'acide que pour donner une très faible réaction acide ; on ajoute re 5 centimètres cubes d'acétate de soude acide, pour saturer le minéral libre, et enfin on procède au titrage comme il vient e dit.

mme le volume du liquide sur lequel on opère et celui de ate de soude acide sont constants, on peut déterminer une our toutes quelle est la quantité de liqueur d'urane qu'il est ssaire d'ajouter au mélange, en l'absence de l'acide phos- ique, pour donner la coloration indicatrice ; on diminue de

cette quantité le volume de liqueur d'urane employé dans les dosages. Il est d'ailleurs nécessaire de savoir distinguer le très léger changement de coloration, que donne avec le ferrocyanure le phosphate d'urane insoluble, tenu en suspension dans le mélange, de celui, beaucoup plus marqué, que fournit le sel d'urane soluble ajouté en excès. En cas de doute, on lit le volume de liqueur titrée employé, et on en ajoute ensuite 3 ou 4 gouttes : quand le terme de la réaction est réellement atteint, elles colorent très fortement le réactif. Si l'on avait dépassé le terme, il serait possible de sauver l'essai, en ajoutant 1 ou 2 centimètres cubes de la solution titrée de phosphate alcalin, et en tenant compte ensuite de cette addition dans les calculs.

Soit N le nombre de centimètres cubes de liqueur d'urane employés, $Np = \frac{N\,10g}{v}$ est le poids de PO^5 existant dans la prise d'essai.

1538. La même méthode est applicable aux phosphates de magnésie et au phosphate ammoniaco-magnésien. Le résultat est peu influencé par la présence d'une *faible* quantité de terres alcalines. Les corps précités étant insolubles, on commence par dissoudre la prise d'essai dans un peu d'acide azotique étendu de 9 parties d'eau ; si le produit analysé a été recueilli sur un filtre, on le dissout d'abord sur ce filtre, puis, pour éviter le lavage du papier, on introduit le filtre lui-même dans le mélange. On verse de l'ammoniaque jusqu'à léger trouble, on éclaircit le liquide par fort peu d'acide azotique, on ajoute 5 centimètres cubes d'acétate de soude acide, on chauffe et on continue ensuite le dosage à l'urane comme il a été dit (§ 1537). L'alumine, l'oxyde ferrique, etc., faussent le dosage.

1539. 3° *Dosage à l'état de phosphate de bismuth.* — Ce procédé est basé sur l'insolubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs chargées d'acide azotique libre.

Le réactif employé est obtenu en dissolvant dans l'eau 68gr,45 d'azotate de bismuth pur et cristallisé, avec 153 grammes d'acide azotique pur ($D = 1{,}332$), et complétant le volume de 1 litre. Ce réactif peut précipiter environ 1 centigramme d'acide phosphorique (PO^5) par centimètre cube.

On dissout la prise d'essai dans l'eau, ou dans l'acide azotique si la matière est insoluble dans l'eau, mais on évite d'employer un trop grand excès d'acide. Dans un vase à précipitations chaudes, on étend la liqueur d'eau distillée, et on y verse l'azotate de bismuth acide, aussi longtemps que celui-ci produit un précipité de phosphate de bismuth. On porte le tout à l'ébul-

puis on laisse déposer. On décante, avec les précautions ordi- (§ 324 et 325), sur un filtre sans plis dont le poids de cendres est (§ 360), et on lave le précipité à l'eau bouillante, par décantation de filtration (§ 374); quand, le lavage étant complet, la liqueur ltre ne noircit plus par l'hydrogène sulfuré ou ne laisse plus de à l'évaporation, on réunit la totalité du précipité sur le filtre (§ 362). he le filtre à l'étuve; on détache autant que possible le phosphate qu'il it, et on incinère le papier (§ 206), en recueillant les cendres dans un de platine taré; on ajoute ensuite le précipité aux cendres, on cal- nouveau au rouge, et enfin on pèse, après refroidissement dans un dessécher.

hosphate de bismuth formé répond à la formule $PO^5,BiO^3 = 305$; il ne 23,28 pour 100 d'acide phosphorique (PO^5), la proportion $\frac{71}{305} = \frac{x}{100}$ $x = 23{,}38$. Il suffit donc de diminuer le poids du phosphate de bis- rouvé du poids des cendres du filtre, puis de multiplier par 0,2328 le ainsi corrigé, pour avoir la quantité d'acide phosphorique (PO^5) con- ns la prise d'essai.

résence des chlorures et des sulfates fausse le dosage. Lorsqu'il en dans la matière à analyser, avant de former le phosphate de bismuth, ute de l'azotate d'argent à la liqueur, jusqu'à précipitation complète, séparer le chlore, puis, de la même manière, de l'azotate de baryte, précipiter l'acide sulfurique; on lave exactement les précipités, on toutes les liqueurs et c'est sur elles que l'on opère la précipitation otate de bismuth acide.

er trouble aussi l'exactitude des résultats, lorsqu'il est au maximum tion. On le réduit au minimum en saturant la liqueur d'hydrogène ; quand tout le fer est à l'état d'azotate de protoxyde, le soufre té se rassemble et la solution devient limpide. On filtre, on chasse gène sulfuré en dirigeant dans le liquide un courant d'anhydride car- e lavé à l'eau, jusqu'à ce que le gaz qui s'échappe ne brunisse plus ier imprégné d'acétate de plomb, et on précipite aussitôt le phosphate uth. On peut ensuite chauffer, sans que l'oxygène de l'air ait une ac- heuse, la présence des sels de peroxyde de fer étant sans action nui- ur le précipité déjà formé et rassemblé.

acides métaphosphorique et pyrophosphorique se dosent ici en même que l'acide phosphorique, le métaphosphate et le pyrophosphate de h se changeant rapidement en phosphate, par ébullition en présence otate de bismuth acide.

. Analyse d'un phosphate de chaux naturel. — Comme dans toutes lyses de minerais, la prise de l'échantillon à analyser doit être faite de e telle, que cet échantillon représente aussi fidèlement que possible la dont il s'agit d'apprécier la valeur (§ 1487). Il est nécessaire que tillon soit d'autant plus considérable que la matière à analyser est omogène; cet échantillon est lui-même pulvérisé finement, sans laisser du, puis tamisé et mélangé avec soin.

On pèse une prise d'essai de 5 grammes, on l'introduit dans un vase à précipitations chaudes (fig. 109, § 155) ou dans un matras, de 75 à 100 centimètres cubes de capacité, et on ajoute peu à peu 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, en laissant dégager le gaz carbonique engendré par une partie du réactif, avant de verser la suivante. Pour empêcher les projections on recouvre le vase d'un verre de montre. On agite pour favoriser la dissolution, puis, l'effervescence étant calmée, on chauffe doucement le matras jusqu'à ébullition de son contenu. Après quelques minutes, on laisse refroidir, on entraîne, avec le jet d'une fiole à laver, le liquide qui mouille le verre de montre en faisant tomber l'eau de lavage dans la dissolution chlorhydrique, on dilue celle-ci jusqu'à former 40 ou 50 centimètres cubes, et on laisse déposer. On décante la liqueur éclaircie sur un petit filtre sans plis, et on lave à l'eau bouillante, par décantation suivie de filtration, le résidu ainsi que le filtre qui le retient. Les dernières eaux de lavage ne doivent plus être acides. On réunit toutes les liqueurs dans un vase jaugé, et on complète avec de l'eau le volume de 200 centimètres cubes.

Une méthode plus rapide mais un peu moins exacte consiste à verser directement dans le vase jaugé la dissolution chlorhydrique bien refroidie, à compléter avec de l'eau le volume de 200 centimètres cubes, à mélanger et à filtrer pour laver, sur un filtre sec. Si l'on évite ainsi les lavages qui sont toujours longs, on commet une petite erreur en trop, les matières insolubles diminuant de leur propre volume celui du liquide.

Dans les deux cas, on prélève avec une pipette jaugée 10 ou 20 centimètres cubes de la dissolution, suivant la richesse présumée du phosphate analysé. On verse le liquide mesuré dans un verre à pied.

Comme il est chargé d'alumine et d'oxyde ferrique, il est nécessaire de séparer l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en présence d'un corps empêchant la précipitation de ces oxydes par l'ammoniaque; c'est le citrate d'ammoniaque que l'on emploie le plus souvent à ce but. On prépare d'avance pour cet usage la *liqueur citro-magnésienne*. On dissout 40 grammes de carbonate de magnésie pur, ou 20 grammes de magnésie calcinée, dans 400 grammes d'acide citrique et 500 grammes d'eau; après dissolution complète, on ajoute assez d'ammoniaque pour donner une réaction fortement alcaline, soit 600 centimètres cubes environ, et on complète avec de l'eau le volume de 1500 centimètres cubes. Si la liqueur se trouble par le repos, c'est que les réactifs contenaient de l'acide phosphorique : on la filtre après vingt-quatre heures pour séparer tout précipité (M. Millot).

Au volume de 10 ou 20 centimètres cubes, prélevé sur les 200 centimètres cubes de la dissolution du corps à analyser, on ajoute d'abord 10 centimètres cubes de liqueur citro-magnésienne, puis un grand excès d'ammoniaque. Si le mélange se trouble immédiatement, on est averti que la substance est très riche en sesquioxydes et que la proportion de liqueur citro-magnésienne a été insuffisante : on recommence sur une nouvelle dose de la dissolution du phosphate, en y versant 20 centimètres cubes de liqueur citro-magnésienne, puis de l'ammoniaque. On agite le vase pour mélanger les liquides, on le couvre avec une feuille de verre et on l'abandonne pendant douze heures

sphate ammoniaco-magnésien est alors déposé, ayant entraîné, il est
ne petite quantité de chaux et même de silice; on le lave, par décan-
suivie de filtration, avec de l'eau additionnée de 1/10 d'ammoniaque,
le recueille sur un petit filtre sans plis.
vage étant complet, et les dernières liqueurs écoulées ne se troublant
r le phosphate de soude, on dose l'acide phosphorique dans le pré-
au moyen de la liqueur titrée d'urane. Dans ce but, sans s'inquiéter
des cristaux qui sont restés adhérents à la paroi du vase à précipiter,
e le filtre et son contenu par l'acide azotique dilué, comme il a été dit
ut (§ 1538). On ajoute à la liqueur la petite quantité d'acide, puis les
lavage, avec lesquels on nettoie le vase des cristaux de phosphate qui
stés adhérents. Il ne reste plus qu'à former avec la dissolution acide
timètres cubes de liqueur, sur lesquels on prélève un volume déter-
our faire le dosage à la solution titrée d'urane (§ 1537). Le poids d'acide
orique trouvé ainsi dans le volume de dissolution sur lequel on a
le titrage, 20 centimètres cubes par exemple, étant multiplié par
10, donne le poids d'acide contenu dans la totalité de la prise d'essai
à l'origine.

. Analyse d'un superphosphate de chaux. — L'engrais chimique
sous le nom de superphosphate de chaux est produit en attaquant
cide sulfurique les phosphates tribasiques de chaux pulvérisés. Dans ce
ment, il se forme du sulfate de chaux, tandis que l'acide phosphorique
placé. Suivant la proportion d'acide sulfurique employée, il se fait uni-
nt de l'acide phosphorique, ou cet acide plus ou moins mélangé de
ate monocalcique et de phosphate dicalcique; si même l'acide sulfu-
st pris en quantité insuffisante, du phosphate tricalcique reste inatta-
u point de vue agricole, on attache une valeur beaucoup plus grande
le phosphorique ainsi rendu soluble dans l'eau, sous forme d'acide libre
phosphate monocalcique, qu'à celui qui est resté insoluble, sous forme
sphate tribasique, aussi a-t-on été conduit à chercher à les évaluer
ment.
ce n'est pas tout. Quand on conserve un superphosphate après sa pré-
n, on observe le plus souvent que la quantité d'acide phosphorique
dans l'eau qu'il contient va en diminuant : on dit qu'il subit une *rétro-
tion*. Le phénomène est dû à ce que l'action de l'acide ayant été
plète, ou exercée sur une poudre trop grossière, les particules inatta-
phosphate tribasique ou même carbonate calcaire, réagissent lentement
cide phosphorique et le phosphate acide de chaux, pour les changer en
ates dicalcique et tricalcique insolubles (M. Joulie). Avec les phosphates
ls, qui sont chargés d'alumine et d'oxyde ferrique, ces sesqui-
interviennent aussi, et d'une manière fort active, pour conduire
me résultat : ils forment des phosphates insolubles (M. Millot). Or
osphates devenus insolubles dans l'eau par rétrogradation sont
oins différents des phosphates qui n'ont jamais subi la réaction de
sulfurique : ils restent plus solubles que ces derniers; ils se dis-

solvent notamment dans l'eau chargée de certains sels, qui n'agissent pas sur les phosphates tricalciques naturels ; ils doivent donc être dosés à part.

En résumé, dans un superphosphate, il y a lieu de déterminer l'acide phosphorique total, l'acide phosphorique sous forme soluble dans l'eau et l'acide phosphorique rétrogradé. En pratique, on réunit souvent, sous la rubrique *acide phosphorique assimilable*, l'acide soluble et l'acide rétrogradé, le commerce leur accordant la même valeur.

1° *Acide phosphorique total.* — L'acide phosphorique total se dose dans les superphosphates exactement comme dans les phosphates naturels (§ 1540).

2° *Acide phosphorique soluble.* — On fait une prise d'essai de 5 grammes du superphosphate pulvérisé et bien mélangé. Si la matière est pâteuse, ce qui arrive fréquemment, on la malaxe dans une capsule avec une spatule jusqu'à ce qu'elle soit bien homogène; on en pèse quelques dizaines de grammes que l'on mélange intimement avec un poids exactement égal de matière de chaux pur et anhydre; on les change ainsi en une poudre sèche, susceptible d'être tamisée et mélangée, dont on pèse 10 grammes. On introduit la prise d'essai dans un mortier de verre, on ajoute assez d'eau distillée pour faire avec elle une bouillie épaisse, on triture jusqu'à ce qu'on ne sente plus de grains résistants sous le pilon; on ajoute ensuite de l'eau, on mélange avec soin, et on laisse déposer. On décante le liquide éclairci sur un filtre, puis on ajoute de l'eau au résidu, on mélange, on laisse déposer de nouveau, on décante une seconde fois sur le filtre, etc.; en un mot, on épuise le produit des matières solubles qu'il contient; on lave enfin le filtre, et, en ajoutant de l'eau à toutes les liqueurs réunies, on complète 200 centimètres cubes de liquide. Sur la dissolution ainsi obtenue, laquelle contient tout l'acide phosphorique soluble dans l'eau de 5 grammes de superphosphate, on opère le dosage de cet acide, par précipitation à la liqueur citro-magnésienne et titrage à l'urane (§ 1540).

Souvent on se contente de décanter directement, dans le vase jaugé, les liquides éclaircis par dépôt, et, après plusieurs traitements successifs du résidu par l'eau, on réunit la matière insoluble aux liqueurs. Après dilution jusqu'à 200 centimètres cubes, on verse le tout sur un filtre et on opère sur la liqueur claire. L'erreur sensible, que l'on fait en opérant ainsi, porte sur le volume occupé par le résidu insoluble, lequel volume serait à déduire des 200 centimètres cubes mesurés.

3° *Acide phosphorique assimilable.* — D'après ce qui a été dit plus haut sur ce qu'on entend par acide phosphorique assimilable, la nature du réactif dans lequel on considère la solubilité du superphosphate rétrogradé, et aussi les conditions de l'action de ce réactif, ont une influence considérable sur la proportion d'acide phosphorique dissous. Aujourd'hui, on est généralement d'accord en France pour regarder comme assimilable, l'acide phosphorique soluble à froid dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

La solution de citrate d'ammoniaque alcalin, employée comme réactif, se prépare en versant dans une capsule 500 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée, sur 400 grammes d'acide citrique cristallisé, agitant pour que la dissolution s'effectue, laissant refroidir, transvasant dans une carafe jaugée

ut la capsule, et complétant le volume de 1 litre avec de l'ammoniaque ntrée. On filtre et on conserve en flacon bien bouché.

ici comment on opère d'ordinaire (M. Joulie): On prépare l'échantillon e pour le dosage de l'acide phosphorique soluble, et on pèse une prise i de 1 gramme (2 grammes quand on a ajouté du sulfate de chaux). On e dans un petit mortier de verre, où on l'arrose peu à peu de 40 centi- cubes de la solution de citrate d'ammoniaque alcalin, en triturant soi- ment la pâte formée avec les premières portions de ce réactif, jusqu'à tion de tout grain sensible sous le pilon. On verse, sans en perdre dre trace, le liquide trouble dans un matras jaugé de 100 centimètres et on lave à plusieurs reprises le mortier à l'eau distillée, en ajoutant eurs de lavage au mélange primitif, puis on laisse macérer à la tem- e ordinaire pendant une heure, en ayant soin d'agiter fréquemment. plète ensuite avec de l'eau 100 centimètres cubes de liqueur, on mé- et on verse le tout sur un filtre; celui-ci a été disposé au-dessus d'un étroite ouverture, et l'entonnoir qui le contient est recouvert d'une verre. On mesure, suivant la richesse, de 25 à 30 centimètres cubes queur filtrée, on les introduit dans un vase à précipiter de 150 centi- cubes, on ajoute d'abord 10 ou 20 centimètres cubes de la liqueur agnésienne formulée plus haut (§ 1540), puis un excès d'ammoniaque; ange et on laisse reposer de 6 à 12 heures. On lave, on recueille et e à l'urane le phosphate ammoniaco-magnésien qui s'est séparé).

ur les 100 centimètres cubes, on en a pris 30 par exemple, il faut mul- par $\frac{100}{30}$, c'est-à-dire par 3,3333, le chiffre trouvé dans le titrage à l'u- our avoir le poids d'acide phosphorique assimilable contenu dans la 'essai.

G. — Carbone et silicium.

. Dosage de l'acide carbonique des carbonates. — Un appareil nt séparément un carbonate et un acide minéral, et permettant de les en contact à un moment donné, perd de son poids une quantité égale i du gaz carbonique dégagé, quand ce gaz s'échappe desséché. le principe d'une méthode de dosage par différence, qui est fort usitée résénius et Will).

appareils avec lesquels on pratique cette analyse sont très nombreux. es plus simples se compose d'un petit matras B (fig. 345), à fond plat et ger, portant un bouchon qui s'adapte exactement, mais qui est percé de rous. L'un des trous est traversé par une pipette légère, *mnp*, dont le nférieur *np* est coudé deux fois, et dont l'orifice d'écoulement *p* s étroit. Au second trou est fixé un tube de verre *stv*, dont la par- ge *st* est garnie de ponce sulfurique (§ 426), maintenue entre deux ns d'amiante; cette partie large est fermée par un bouchon de liège, averse un tube droit *sr*. En fermant *r* et en aspirant en *m*, on s'assure

que l'air ne pénètre pas dans l'appareil, c'est-à-dire que les fermetures exactes.

On pèse 1 gramme environ du carbonate à analyser, et on l'introduit dans matras B, avec 30 ou 40 centimètres cubes d'eau. Plongeant la pointe de la pipe dans de l'acide sulfurique concentré et pur, on garnit, en aspirant, réservoir *mn* de cet acide, pris en quantité supérieure à celle qui nécessaire pour décomposer la totalité du carbonate, puis, au moyen tube de caoutchouc, obturé à une extrémité par une petite baguette de v on ferme exactement l'orifice supérieur de la pipette. L'appareil peut être fermé en *l*, par une pince de Mohr, écrasant le caoutchouc (§ 45, fig

FIG. 345.
Appareil pour le dosage de l'acide carbonique.

Après avoir essuyé la pointe *p* avec un buvard, on adapte le bouchon sur le v et on pèse l'appareil tout entier.

Entr'ouvrant pendant un instant l'orif laisse écouler dans le matras un peu sulfurique, le carbonate est aussitôt posé et le gaz carbonique s'échappe p en se desséchant sur la ponce sulfur laissant arriver, de nouveau et de l manière, une petite quantité d'acide mélange dès que l'effervescence après l'écoulement précédent s'est ca vide presque complètement la pip même temps, le contenu du mat échauffé fortement. Toute effervesce cessé, on enfonce le tube de la pipe le bouchon, afin de faire plonger sa p férieure dans le liquide, on débouche l on adapte en *r* un tube de caoutcho aspire très doucement par ce der avec la bouche, soit avec une tromp modère l'action par un robinet : l'ai en *l* dans l'appareil, et chasse la totalité du gaz carbonique, non s de l'atmosphère du matras, mais encore du liquide chaud. On laiss refroidir jusqu'à la température ambiante, et on pèse de nouv pareil. La perte de poids qu'il a subie représente le gaz carbon qui a été chassé.

Pour éviter l'intervention de l'humidité de l'air, lors de l'aspiratio être prolongée pendant un temps suffisant, il est bon, avant d'aspirer, l'ouverture *m*, par un caoutchouc, à un tube à dessécher garni de p furique. Avant la pesée, on rétablit toujours l'appareil dans son état

Les sulfures, les sulfites, et en général tous les composés qui dég gaz quand on les traite par un acide, s'opposent à l'application de c thode. Toutefois, en remplaçant l'eau placée à l'origine dans le ma une dissolution de chromate de potasse, l'hydrogène sulfuré et l'a sulfureux se trouvent oxydés et ne se dégagent pas.

Les chlorures peuvent donner de même de l'acide chlorhydrique gaz

pe par *vtsr;* lorsque le corps à analyser en contient, il est nécessaire ner un plus grand développement au tube *ts*, de le garnir sur la moitié ongueur de ponce sulfurique, puis sur l'autre moitié de borate de desséché avec soin, en séparant les deux réactifs par un tampon te. Le borate de soude sec fixe l'acide chlorhydrique, en formant rure de sodium et de l'acide borique. Le même arrangement permet placer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, lequel est préféans l'analyse des carbonates donnant un sulfate insoluble. L'acide azoeut également servir en pareil cas. Quand on emploie l'acide chlorae ou l'acide azotique, il est nécessaire de chauffer le matras vers la la réaction, pour assurer l'élimination du gaz carbonique par le t d'air.

Frésénius et Will se servent d'un appareil un peu différent, que re-e la figure 346. Dans le matras *A*, on place la prise d'essai avec une e quantité d'eau, et on garnit le *B* d'acide sulfurique concentré. e le tout. En aspirant en *d*, après ermé l'orifice *b*, on fait sortir es bulles d'air de *A;* quand la nication avec l'atmosphère est rétablie en *d*, de l'acide sulfuest refoulé de *B* en *A* par le si-. Le gaz se dégage, traverse le *c* pour s'échapper de *A*, se desn barbotant en *B* dans l'acide que et sort en *d*. L'opération est rs conduite comme il a été dit; ulse le gaz carbonique par l'air rant en *d*, et on fait la seconde

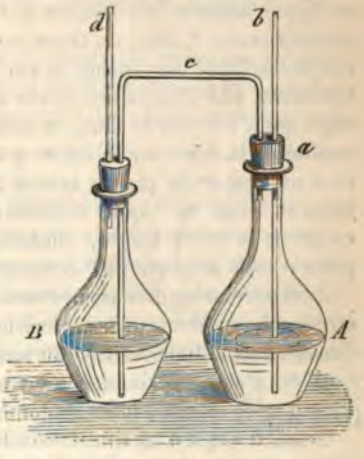


FIG. 346.
Appareil de MM. Frésénius et Will pour le dosage de l'acide carbonique.

. DOSAGE DE LA SILICE. — La e dose d'ordinaire en dissolvant ière à analyser, en ajoutant de chlorhydrique ou de l'acide e, qui met l'acide silicique en liberté, et en évaporant à sec pour ce dernier acide insoluble, ce qui permet ensuite de l'isoler.

rise d'essai est tout d'abord mise en solution dans l'eau. Les silicates s sont seuls solubles dans ce liquide pur, mais beaucoup d'autres peutre dissous par l'intervention des acides. Dans les deux cas, on de la manière suivante :

orps ayant été, s'il est solide, pulvérisé très finement avant la pesée, délaye avec un peu d'eau dans une capsule de porcelaine, à couverte se résistant bien aux acides, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré hauffe doucement. On substitue l'acide azotique à l'acide chlorhydrique la matière contient du plomb ou de l'argent. On maintient à une douce ur, en agitant constamment et en remplaçant l'acide vaporisé, jusqu'à

plaçant la capsule à une grande hauteur au-dessu
sans cesse. L'intervention d'une température t
bases insolubles.

Après refroidissement, on arrose le résidu av
on agite pour former une bouillie fluide, et on
demi-heure ou une heure. On ajoute de l'eau bo
on laisse déposer, on décante sur un filtre san
cendres connu (§ 360), on traite, une seconde foi
résidu insoluble par l'acide et par l'eau bouilla
bouillante, par décantation suivie de filtration (§
vage, qui a traversé le filtre, a cessé d'être acid
totalité de la silice sur le filtre (§ 362). On sèc
dans un creuset de platine taré (§ 204), en porta
jusqu'au rouge vif. Après refroidissement termi
on pèse; le poids trouvé, diminué de celui de
poids d'acide silicique SiO^2 contenu dans la prise

Il est nécessaire de s'assurer de la pureté de l'a
être incolore ; arrosé d'acide fluorhydrique pur s
dissout, puis la liqueur disparaît sans résidu par l'
dans un creuset de platine avec une solution
dissout avec lenteur, mais en donnant une liqu

Quand il s'agit d'un silicate insoluble dans l'e
d'acide, il est indispensable de le désagréger. S
pulvérisée, on prélève une prise d'essai ; on intr
de platine, on la mélange dans le creuset mêm
guette de verre, avec 4 fois son poids de carbon
essuie la baguette avec du carbonate de soud
ensuite dans le creuset; celui-ci ne doit pas êt
On couvre le creuset et on le chauffe doucement
et empêche ensuite les projections. On élève la t

3.

DOSAGE DES MÉTAUX ET DE LEURS COMPOSÉS

A. — Potassium.

Dosage a l'état de chloroplatinate de potasse. — Ce mode de
t très général ; il exige cependant que l'acide du sel analysé soit
ans l'alcool et que l'ammoniaque n'existe pas dans le produit. Cette
condition peut toujours être réalisée en faisant bouillir le sel analysé
a soude pure, jusqu'à expulsion de tout composé alcalin volatil.
t sur une solution concentrée et limpide; si elle est neutre ou alca-
'acidule par l'acide chlorhydrique. On opère d'ailleurs exactement
a été dit plus haut pour le dosage de l'ammoniaque à l'état de chlo-
te d'ammoniaque (§ 1513).
le poids trouvé, soustraction faite du poids du filtre. Le chlorure
e platine et de potassium ($PtCl^2,KCl = 244,5$) contenant 39 de potas-
x étant le poids de potassium à déterminer dans la prise d'essai, on a
, d'où l'on tire $x = p\,\frac{39}{244,5}$ ou $x = p \times 0,1595$. On aurait de même
oids de potasse ($KO = 47$), $x = p\,\frac{47}{244,5}$, ou $x = p \times 0,1922$.
expérience de contrôle, la calcination du chloroplatinate ne donne
omme avec l'ammoniaque du platine pur, mais bien un mélange de
étallique et de chlorure de potassium. Quand on a recueilli le
tinate sur un filtre, on incinère celui-ci comme il a été dit pour
e de l'ammoniaque (§ 1513); lorsqu'on l'a recueilli sur un tampon,
élève une partie, que l'on pèse, et sur laquelle on opère, sauf à
plus tard par le calcul le résultat au poids total. La calcination
, on lave le résidu à l'eau distillée, qui dissout le chlorure de potas-
recueille le platine sur un filtre, on le sèche, on le calcine et on
soit p' son poids. Le chloroplatinate de potassium contenant 99 de
our 39 de potassium, en appelant x le poids de potassium cherché
$\frac{39}{99}$, d'où $x = p'\,\frac{39}{99}$, ou $x = p' \times 0,3939$.
ence de vapeurs ammoniacales dans l'atmosphère du laboratoire
dosage.

Dosage a l'état de sulfate de potasse. — Ce procédé s'applique
sels qui ne contiennent aucune autre base fixe, et dont l'acide est
destructible par la chaleur. Il convient particulièrement pour les
iques.
n creuset de platine taré, on pèse une prise d'essai de la matière
, et, s'il s'agit d'un sel à acide organique, on commence par détruire
r en portant très lentement le creuset au rouge. On laisse refroidir,
de quelques gouttes seulement de solution d'azotate d'ammoniaque

pur, on chauffe pour dessécher, puis on incinère ; on répète au besoin ce traitement de façon à brûler la totalité du charbon et à obtenir un produit incolore. On laisse refroidir une seconde fois, on imbibe la masse d'acide sulfurique pur et on chauffe de nouveau dans le creuset couvert : l'acide sulfurique transforme le sel en sulfate, et réagit, pour donner des anhydrides sulfureux et carbonique, sur les traces de charbon qui peuvent subsister. Le plus grand excès de l'acide s'élimine sous forme de vapeurs blanches, sans l'intervention d'une température très élevée est indispensable pour détruire les dernières traces du bisulfate de potasse qui s'est formé : on porte alors le creuset au rouge blanc, pendant quelques instants, en se servant du chalumeau à gaz. On peut encore introduire dans le creuset un fragment de carbonate d'ammoniaque pur, qui neutralise l'acide du bisulfate en formant un sel ammoniacal facilement volatil ; en répétant plusieurs fois ce traitement, on élimine la totalité de l'acide en excès, sans dépasser la température donnée par un brûleur de Bunsen.

Soit p le poids du sulfate de potasse trouvé ; ce sel ($SKO^4 = 87$) contient 39 de potassium, si l'on appelle x le poids de ce métal contenu dans la prise d'essai, on a $\frac{x}{p} = \frac{39}{87}$, d'où l'on tire $x = p\,\frac{39}{87}$ ou $x = p \times 0{,}4482$. En rapportant le résultat à la potasse ($KO = 47$), on aurait de même $x = p\,\frac{47}{87}$ ou $x = p \times 0{,}5402$.

Si la substance analysée renferme des acides minéraux volatils, on commence par la chauffer doucement, dans le creuset de platine couvert, avec un excès d'acide sulfurique, qui chasse l'acide volatil. Si l'on a affaire à un mélange renfermant simultanément de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, on opère dans un creuset de porcelaine.

Dans tous les cas, après la pesée, on doit vérifier que le sulfate de potasse obtenu forme avec l'eau une liqueur limpide et ne rougissant pas le tournesol.

1546. Dosage alcalimétrique. — *a*. L'essai alcalimétrique direct (§ 1496), ou l'essai alcalimétrique indirect (§ 1497), sont particulièrement applicables au dosage de la potasse caustique ou carbonatée. L'équivalent du potassium ($K = 39$), celui de la potasse supposée anhydre ($KO = 47$), et celui de l'hydrate de potasse ($KO,HO = 56$), introduits dans les calculs indiqués plus haut d'une manière générale (§ 1496), fournissent le résultat cherché. En présence de l'acide carbonique, l'essai direct ou indirect est pratiqué de préférence à l'ébullition. A froid, le gaz carbonique, qui se dégage des potasses carbonatées quand on les additionne d'acide, agit sur le tournesol pour donner une coloration rouge vineux, qui rend moins net le changement de teinte ; on peut alors se servir du papier de tournesol pour reconnaître le terme de la réaction (§ 1496).

L'emploi du bleu soluble comme indicateur (§ 1495), permet ser séparément l'alcali carbonaté et l'alcali caustique : en it à chaud, ainsi qu'il vient d'être dit, et avec la teinture rnesol, on dose dans un premier essai l'alcali total; dans ond essai, pratiqué à froid avec le bleu soluble, on dose ent l'alcali libre; la différence entre les deux chiffres s est le poids de l'alcali existant sous forme de carbonate e produit.

ur essayer une potasse commerciale avec une burette re et en employant l'acide sulfurique normal, on pra- ouvent l'essai de manière à rendre le calcul très simple. he suivante permet d'atteindre ce résultat. L'équivalent de se (KO) étant 47, dont le cinquième est 9,4, on pèse $9^{gr},40$ otasse à essayer, on les dissout dans l'eau, et, après refroi- nt, on complète 250 centimètres cubes de liqueur. On avec une pipette jaugée 50 centimètres cubes de cette solu- on opère sur eux à la manière ordinaire. Ces 50 centi- cubes formant $\frac{1}{5}$ de la solution totale, contiendraient donc ivalent de potasse (KO), si la matière analysée était pure; même hypothèse, ils neutraliseraient $\frac{1}{25}$ de litre d'acide , soit 40 centimètres cubes ou 400 divisions des burettes ires, celles-ci étant graduées en dixièmes de centimètre Il résulte de là que, si la potasse analysée dans ces conditions pure, elle contiendra autant de centièmes de son poids de se qu'elle exigera de fois 4 divisions ($\frac{4}{10}$ de centimètre cube) burette pour être saturée; autrement dit chaque dixième ti mètre cube d'acide normal employé correspond à $0^{gr},25$ otasse (KO) existant dans 100 grammes de la matière sée.

'. On conçoit que l'usage d'une burette spéciale puisse présenter quel- vantages à certains points de vue, notamment quand il s'agit de faire nd nombre d'essais semblables. C'est ainsi qu'en se servant d'une e graduée en 1/2 centimètres cubes (*burette alcalimétrique*), dont visions contiennent 5 grammes d'acide sulfurique (SHO^4), en opérant poids de potasse qui équivaudrait à ces 5 grammes d'acide si la po- était pure, soit $4^{gr},816$, et en faisant l'essai à la manière ordinaire, le e des divisions de la burette, qui mesure l'acide normal employé à tralisation, exprime également le nombre de parties de potasse (KO)

renfermées dans 100 parties de l'alcali analysé. Pour plus de
Gay-Lussac, auteur de cette méthode, laquelle supprime tout calcul
une burette spéciale, pesait une quantité décuple d'alcali à e
48gr,16, la dissolvait, formait 1 litre de liqueur et prélevait 100
cubes de cette dernière, sur lesquels il pratiquait l'essai; celui
ainsi être recommencé plusieurs fois.

Par les deux modes opératoires précédents, la potasse est dos
d'alcali caustique ou d'alcali carbonaté, le résultat étant exprim
tièmes de potasse supposée anhydre (KO = 47). C'est ce résultat
désigne sous le nom de *titre pondéral*.

Il peut être encore exprimé en hydrate de potasse (KO,HO = 5
carbonate ($KO,CO^2 = 69$) : il suffit pour cela de le multiplier
rapport $\frac{KHO^2}{KO}$ ou $\frac{56}{47} = 1{,}191$, dans le premier cas, et par le rappor
ou $\frac{69}{47} = 1{,}468$ dans le second.

1548. Le titre pondéral doit être distingué du *titre alcalimétr*
degré alcalimétrique, qui est encore en usage aujourd'hui dans l'in
Avant Gay-Lussac, en effet, Descroizilles avait fait adopter un proc
analogue au précédent, mais qui rapportait la richesse d'un alc
quantité d'acide neutralisée par lui. Descroizilles pesait 5 gramme
à analyser, les dissolvait dans l'eau et déterminait le volume d'une
titrée, à 100 grammes d'acide sulfurique par litre (soit 5 gramm
50 centimètres cubes) qu'ils neutralisaient; il se servait d'une bur
50 centimètres cubes, divisée en 1/2 centimètres cubes, et nommai
alcalimétrique le nombre des divisions de cette burette à employ
réaliser la neutralisation. Le résultat de l'analyse, traduit ainsi s
forme arbitraire, est cependant en relation simple avec le titre pondé
P le titre pondéral et D le degré alcalimétrique, on a la pro
$\frac{4{,}816}{5} = \frac{P}{D}$, qui donne le titre pondéral $P = \frac{4{,}816\,D}{5}$ ou $P = 0{,}9632\,D$
on connaît le degré alcalimétrique, et qui, réciproquement, donne
alcalimétrique $D = \frac{5P}{4{,}816} = 1{,}0382\,P$, quand on connaît le titre pondé

1549. Analyse des cendres. — Le dosage des alcalis lib
carbonatés, contenus dans les cendres de bois, peut ser
d'exemple pour le dosage alcalimétrique de la potasse. On
un échantillon moyen des cendres, sur lequel on prélè
prise d'essai de 50 à 60 grammes; on délaye cette dernièr
250 grammes d'eau environ, on fait bouillir pendant q
temps, on laisse reposer, on décante le liquide sur un fi
on traite le résidu, de nouveau et de la même manièr
200 grammes d'eau bouillante. On lave enfin la partie in
afin d'entraîner dans la liqueur toutes les matières soluble

liquides réunis et refroidis, on complète, en ajoutant de
u, 1 litre de liqueur. On prélève 100 centimètres cubes de
e dernière, et on opère sur elle comme il a été dit plus
t (§ 1546).

B. — Sodium.

550. Dosage a l'état de sulfate de soude. — Ce mode
losage s'applique dans les mêmes circonstances que le dosage
ogue du potassium. Il se pratique exactement comme ce der-
(§ 1545).

oit p le poids de sulfate de soude trouvé; ce sel ($SNaO^4 = 71$)
enant 1 équivalent de sodium ($Na = 23$), si l'on appelle x le
s de ce métal contenu dans la prise d'essai, on a $\frac{x}{p} = \frac{23}{71}$, ce
donne $x = p\,\frac{23}{71}$, ou $x = p \times 0{,}3239$. En rapportant le même
tat à la soude supposée anhydre ($NaO = 31$), on aurait de
e $x = p\,\frac{31}{71}$, ou $x = p \times 0{,}4366$.

mme exercice de dosage de ce genre, on peut analyser un
arin. On y dose le sodium à l'état de sulfate, en opérant
n poids compris entre $0^{gr},50$ et 1 gramme. On y dose en-
le chlore volumétriquement, par l'azotate d'argent titré et
le chromate de potasse comme indicateur (§ 1528). Enfin on
erche si le sel contient du magnésium, lequel s'y rencontre
emment à l'état de chlorure; dans l'affirmative, on dose la
nésie sous forme de pyrophosphate (§ 1565) et on diminue
oids du sulfate de soude trouvé lors du dosage de la soude,
elui du sulfate de magnésie que peut former la quantité de
nésie existant dans la prise d'essai.

551. Dosage alcalimétrique. — *a*. Il se pratique à la manière
naire, soit pour la soude caustique, soit pour la soude car-
atée. L'équivalent du sodium ($Na = 23$), celui de la soude
osée anhydre ($NaO = 31$), et celui de l'hydrate de soude
$O,HO = 40$), introduits dans les calculs indiqués plus haut
496 et § 1497), donnent le résultat sous la forme voulue. Il
avec la soude comme avec la potasse, préférable d'opérer
bullition afin de chasser l'acide carbonique.

Pour l'essai d'une soude commerciale, pratiqué avec une
tte ordinaire, et en se servant d'un acide normal, on peut

opérer comme pour la potasse (§ 1546, *c*). Toutefois l'
lent de la soude (NaO) étant 31, on pèse $\frac{1}{5}$ de cet équival
6gr,20, de la soude à essayer, on forme avec cette prise
250 centimètres cubes de solution, dont on prélève 50 centi
cubes, que l'on neutralise par un acide normal : chaque d
de centimètre cube d'acide normal, employé à produ
neutralisation, correspond à 0gr,25 de soude (NaO) co
dans 100 grammes de matière analysée.

1552. En opérant avec une burette alcalimétrique spéciale, on peut
quer à la soude, comme à la potasse (§ 1547), le procédé de Gay-L
Dans ce cas, le poids de soude (NaO) qui, si elle était pure, équivaudr
5 grammes d'acide sulfurique, et qu'il faut dès lors peser, est 31
Avec les deux méthodes précédentes, on obtient directement, et par ra
à la soude supposée anhydre (NaO), le *titre pondéral* de la soude ess
Ce dernier peut être exprimé en hydrate de soude (NaO,HO = 40) ou en
bonate de soude (NaO,CO² = 53) : le résultat précédent doit alors être
tiplié par le rapport $\frac{NaO,HO}{NaO}$ ou $\frac{40}{31} = 1,293$, quand il s'agit de l'hydrate,
par le rapport $\frac{NaO,CO^2}{NaO}$ ou $\frac{53}{31} = 1,710$, quand il s'agit du carbonate.
Quant au *titre alcalimétrique* ou *degré alcalimétrique* d'une soude, a
que l'a défini Descroizilles (§ 1548), il se rapporte comme pour la potas
au poids d'acide neutralisé. On le détermine en opérant toujours sur 5 gram
mes de sel. En outre, le titre pondéral P et le degré alcalimétrique D son
entre eux dans le rapport $\frac{P}{D} = \frac{3,163}{5}$; on peut donc calculer le titre pondéra
en fonction du degré alcalimétrique : $P = \frac{3,163\ D}{5} = 0,6326\ D$, ou réciproque
ment le degré alcalimétrique en fonction du titre pondéral : $D = \frac{5P}{3,163} = 1,580P$

1553. Dosage des mélanges de soude libre et carbonate
— Pour reconnaître la présence de la soude libre dans un carbo
nate de soude (sel de soude du commerce), on dissout dans l'eau
une petite quantité de la matière, et on ajoute un excès de chlo
rure de baryum : le carbonate alcalin forme du chlorure de so
dium et du carbonate de baryte qui se précipite, tandis que la
soude caustique, mettant en liberté un poids de baryte équivalent
conserve à la liqueur une réaction alcaline *énergique* ; cette der
nière ne se manifeste pas quand la matière ne contient pas de
soude caustique.

Le même réactif permet de doser séparément l'alcali caustique
et l'alcali carbonaté existant dans le mélange, problème qui se
pose fréquemment dans l'industrie. On commence par détermi

titre pondéral de la soude, comme il a été dit plus haut (1551, *b*), en pesant 6gr,20 de matière, formant 250 centimètres cubes de liqueur, et opérant sur 50 centimètres cubes de cette dernière, avec de l'acide normal. Dans une seconde expérience, on prélève avec une pipette jaugée 100 centimètres cubes de la même liqueur, on les introduit dans un vase jaugé à 250 centimètres cubes, avec un peu d'eau, et on ajoute du chlorure de baryum neutre, jusqu'à ce que celui-ci cesse de produire un précipité ; on complète avec de l'eau le volume de 250 centimètres cubes et, après agitation, on laisse reposer dans le vase bouché. On prend avec une pipette 50 centimètres cubes de la liqueur éclaircie, et on fait sur eux le dosage de la baryte restée dissoute : cette dernière y existe en quantité évidemment équivalente à celle de la soude caustique contenue dans les 50 centimètres cubes de mélange. Étant données les conditions de préparation de la dernière liqueur, les 50 centimètres cubes, sur lesquels on opère finalement, correspondent à 2,5 fois moins de matière primitive que lors de la détermination du titre pondéral total ; chaque dixième de centimètre cube de l'acide normal employé correspond donc, dans le second essai, à un poids de soude 2,5 fois plus considérable que dans le premier, soit à $25 \times 2,5 = 0^{gr},625$ de soude caustique NaO, contenue dans 100 parties de la matière analysée.

On peut encore doser la soude totale, puis le gaz carbonique mis en liberté par un acide (§ 1542), ce qui fournit les données nécessaires au calcul du résultat.

La même méthode est applicable à la potasse caustique mélangée de carbonate.

1554. Le bleu soluble C.4.B. (§ 1496) permet de faire plus simplement le même dosage : dans une première opération, exécutée à chaud avec la teinture de tournesol, on détermine l'alcali total, à la manière ordinaire (§ 1551, *a* *b*) ; un second essai alcalimétrique, effectué à froid avec le bleu soluble, donne l'alcali caustique. La différence entre les deux résultats correspond à l'alcali carbonaté.

1555. Analyse d'une eau minérale alcaline. — Nous supposerons ici que, dans l'eau en question, il s'agit seulement de doser la soude et la potasse carbonatées.

On mesure 1 litre de cette eau, on la concentre par ébullition dans une capsule, jusqu'à réduction à un volume inférieur à 1/2 litre, on laisse refroi-

dir; on filtre pour séparer les carbonates terreux formés par la d
des bicarbonates à l'ébullition, on verse le liquide dans une cara
1/2 litre, on rince la capsule à l'eau distillée, et on lave le résidu
filtre, en ajoutant les eaux de lavage dans la carafe; enfin on co
de l'eau pure le volume de 1/2 litre. On mesure 100 centimètres
liqueur obtenue, c'est-à-dire un volume contenant $\frac{1}{5}$ des alcalis
dans 1 litre d'eau minérale, et on en fait à chaud le dosage alcalimét
un acide titré. Ce dernier doit être pris peu chargé, les quantités
apprécier étant faibles. On traduit en carbonate de soude le résulta
après l'avoir multiplié par 5. Le chiffre que l'on trouve ainsi, et qui re
en carbonate de soude les alcalis libres ou carbonatés contenus dan
d'eau minérale, est toujours trop faible parce qu'on a pris pour une p
produit l'équivalent du sodium au lieu de celui du potassium, lequel
élevé; mais, étant donné qu'il s'agit d'une analyse approchée, et que l
de potasse est toujours faible par rapport à celui de la soude, ce mode
fournit d'ordinaire un renseignement suffisant sur la valeur de l'eau al

C. — Baryum.

1556. Dosage a l'état de sulfate de baryte. — Ce
de dosage du baryum est très précis et applicable dans un
nombre de cas : il exige cependant que le composé baryti
analyser puisse être mis en dissolution, et qu'il ne contie
strontiane, ni certains acides tels que l'acide métaphospho
Les conditions dans lesquelles il se pratique sont sembla
celles indiquées plus haut (§ 1518 et § 1519) pour le dos
l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Si le corps à analyser est solide, on le pèse et on le disso
l'eau; s'il est dissous, on mesure exactement un certain
de sa solution, au moyen d'une pipette jaugée. Dans les de
on fait une prise d'essai renfermant une quantité de bary
ne dépasse pas 3 décigrammes. Si la liqueur est très acid
neutralise partiellement, soit en l'évaporant à sec quan
est volatil, soit en ajoutant avec précaution de l'amm
Lorsqu'elle renferme de l'acide azotique, on chasse ce de
ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant à
une capsule, et recommençant une seconde fois le mêm
ment. On opère ensuite dans un vase à précipitations cl
liqueur ayant un volume de 100 centimètres cubes en
précipite à l'ébullition, en ajoutant de l'acide sulfuriq
dilué; on lave, on recueille, on calcine et on pèse le s

ryte, comme il a été dit au dosage de l'acide sulfurique sous rme de sulfate de baryte (§ 1519).

L'équivalent du sulfate de baryte ($SBaO^4$) étant 116,5, et celui du ıryum 68,5, en multipliant le poids P de sulfate de baryte trouvé r le rapport $\frac{68,5}{116,5} = 0,5879$, on obtient le poids x de baryum ıtenu dans la prise d'essai; on a en effet $\frac{68,5}{116,5} = \frac{x}{P}$. De même ıuivalent de la baryte anhydre (BaO) étant 76,5, en multipliant ar le rapport $\frac{76,5}{116,5} = 0,6566$, on exprimerait x en baryte an- re.

es sels de baryte à acides organiques peuvent être changés sulfate, par incinération, addition au résidu refroidi d'un s de sulfate d'ammoniaque pur et dissous, évaporation du nge au bain-marie dans le creuset de platine lui-même, et nation; mais il est nécessaire de répéter plusieurs fois le e traitement au sulfate d'ammoniaque suivi de calcination. fin la baryte et le carbonate de baryte peuvent, plus facile- encore, être dosés de la même manière.

57. Le dosage précédent s'applique aussi à la *strontiane*. Toutefois, le e de strontiane ayant dans l'eau une solubilité sensible, il est néces- d'ajouter de l'alcool aux liqueurs de lavage, et surtout de filtrer et laver aspiration, en se servant du cône de platine (§ 354), pour employer le s de liquide possible.

58. DOSAGE ALCALIMÉTRIQUE DE LA BARYTE LIBRE OU CARBONATÉE. — at libre, la baryte, qui est soluble dans l'eau, se dose volumétrique- , soit directement (§ 1496), soit indirectement (§ 1497). En introduisant les calculs l'équivalent du baryum (Ba=68,5), celui de la baryte re (BaO=76,5), ou celui de la baryte hydratée (BaO,HO=85,5), on nt le résultat traduit de diverses manières.

carbonate de baryte peut être analysé de même, mais seulement par indirecte, ce corps étant à peu près insoluble dans l'eau. On dissout rise d'essai dans un excès d'acide titré ou normal, puis on dose l'excès ide employé (§ 1497). L'équivalent du carbonate de baryte est BaO,CO^2= 5.

D. — Calcium.

1559. DOSAGE PAR L'OXALATE DE CHAUX. — L'extrême inso- bilité de l'oxalate de chaux donne à ce procédé une grande ıctitude.

On opère dans un vase à précipitations chaudes, sur la ma-

tière préalablement mise en dissolution dans l'eau chaude. On verse dans le mélange de l'ammoniaque, en quantité suffisante pour que son odeur devienne manifeste : la méthode n'est applicable sans modification (§ 1560), que si la liqueur reste limpide. On ajoute alors, en agitant, de l'oxalate d'ammoniaque en excès, on couvre avec une lame de verre et on abandonne au repos pendant douze heures, dans un endroit tiède. Le précipité se dépose. On décante le liquide clair sur un filtre sans plis, préalablement mouillé d'eau, en évitant toute agitation inutile qui mettrait de nouveau le précipité en suspension. Lorsque le filtre est égoutté, on délaye le précipité dans l'eau bouillante et on l'entraîne tout entier sur le filtre, en détachant les particules adhérentes au verre, avec une barbe de plume ou avec une baguette de verre dont l'extrémité est recouverte d'un tube de caoutchouc ; quand on éprouve de la difficulté à détacher les dernières traces d'oxalate, on les dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on les précipite de nouveau par un excès d'ammoniaque. Un point important est de ne jamais verser sur le filtre une nouvelle quantité de liqueur chargée de précipité, sans que le filtre en s'égouttant ait déposé sur ses parois l'oxalate de chaux qu'il contient : sans cette précaution l'oxalate, qui est une poudre très ténue, passe au travers de la plupart des papiers. On termine par un lavage de l'oxalate de chaux, pratiqué sur le filtre, en se servant d'une fiole à laver garnie d'eau bouillante.

On laisse égoutter le filtre et on le sèche exactement à l'étuve, sans le sortir de l'entonnoir. Après refroidissement, on sépare le précipité du filtre et on incinère ce dernier dans un creuset de platine taré (§ 206) en ayant soin de n'ajouter aucun réactif, puis on verse le précipité dans le creuset refroidi et on incinère de nouveau (§ 208 et § 209), en portant la température jusqu'au rouge. On termine en chauffant le creuset pendant quelques minutes au rouge vif, dans la flamme d'un chalumeau à gaz, pour assurer la transformation en chaux vive de tout le carbonate de chaux provenant de l'incinération de l'oxalate. Après refroidissement dans un vase à dessécher, on pèse, puis on chauffe de nouveau dans la flamme du chalumeau à gaz, et, après un second refroidissement, on pèse une seconde fois : si la décomposition du carbonate a été complète, les deux pesées donnent les mêmes chiffres ; sinon, on calcine encore une fois. En tenant compte de

re du creuset et des cendres du filtre, les pesées identiques nissent le poids de chaux contenue dans la prise d'essai. Ce s p de chaux ($CaO = 28$) donne le même résultat rapporté alcium ($Ca = 20$), quand on le multiplie par le rapport 0,7143, car on a $\frac{x}{p} = \frac{20}{28}$, d'où $x = p\,\frac{20}{28}$.

Ce mode opératoire est inapplicable quand on ne dispose un moyen de chauffage suffisamment énergique pour assu- transformation complète du carbonate de chaux en chaux que. Il est alors préférable de changer l'oxalate de chaux en ate de chaux. A cet effet, après avoir isolé le filtre autant que le du précipité, on l'incinère dans le creuset de platine taré, n arrose les cendres de carbonate d'ammoniaque; celui-ci e en carbonate la chaux vive formée; on dessèche, on l'oxalate de chaux sur les cendres du filtre et on chauffe oucement le creuset sur un brûleur de Bunsen, en mainte- on fond au rouge sombre, pendant 15 ou 20 minutes. De e de carbone brûle d'abord dans le creuset, puis tout l'oxa- trouve changé en carbonate. On laisse refroidir dans un dessécher et on pèse. Il est nécessaire de s'assurer qu'il t pas formé de chaux vive pendant la calcination : le résidu re blanc ou faiblement gris, et ne pas bleuir par son contact pier de tournesol rouge humecté d'eau. Dans le cas con- , on détache le précipité du papier réactif employé, par ues gouttes de carbonate d'ammoniaque dont on humecte alité du précipité, on dessèche le mélange dans le creuset fé au bain-marie ou à l'étuve, puis on calcine de nouveau uge très sombre, jusqu'à ce que le poids reste invariable. oids de carbonate de chaux ($CaO,CO^2 = 50$) que l'on a nu, multiplié par le rapport $\frac{20}{50} = 0{,}4$, donne le poids du cal- ($Ca = 20$); multiplié par le rapport $\frac{28}{50} = 0{,}56$, il donne celui chaux ($CaO = 28$).

. Un procédé plus rapide et cependant plus exact consiste à ger l'oxalate en sulfate. Après incinération du filtre et de late, pratiquée en chauffant sans précaution spéciale, on ibe fortement le précipité refroidi d'une solution concentrée ulfate d'ammoniaque pur, on dessèche dans le creuset lui- e, en chauffant au bain-marie, puis on porte au rouge; on mmence une seconde fois le traitement au sel ammoniacal et la

calcination, on laisse refroidir à l'abri de l'humidité. Le carbonate de chaux ou la chaux caustique, résulta nération, ont été changés en sulfate de chaux, tandis q niaque et les sels ammoniacaux ont été volatilisés à l ture rouge. Le poids du sulfate de chaux trouvé (CaO multiplié par le rapport $\frac{20}{68} = 0{,}2941$ donne le poid cium (Ca = 20) existant dans l'essai ; multiplié par le $\frac{28}{68} = 0{,}4118$, il traduit en chaux (CaO = 28) le même résu

1560. La méthode précédente n'est pas applicable sans modi lorsque la chaux est en présence de certains éléments formant av des composés insolubles en liqueur ammoniacale, l'acide phosphori exemple. On profite alors de l'insolubilité de l'oxalate de chaux dans l acétique et dans l'acide oxalique. On dissout la matière à analyser dans l chlorhydrique, on dilue la solution, on ajoute lentement de l'ammo jusqu'à ce qu'un trouble apparaisse, et on redissout ce dernier par u deux gouttes d'acide chlorhydrique. On verse dans la liqueur chaude, d un excès d'oxalate d'ammoniaque, puis une quantité notable d'acét soude : l'acide chlorhydrique resté libre se sature aux dépens des bases binées aux acides organiques, et ces derniers seuls subsistent à l'é liberté dans le mélange; ils suffisent pour empêcher la précipitati l'acide phosphorique et des corps analogues. On termine le dosage co a été dit plus haut (§ 1559).

1561. Dosage a l'état de sulfate. — Le sulfate de c n'est pas insoluble dans l'eau, mais il ne se dissout pas da même liquide suffisamment chargé d'alcool. On peut donc cipiter le sulfate de chaux au sein de l'eau alcoolisée, qua matière analysée ne contient pas d'autre substance insolubl ce dernier liquide.

On dissout la prise d'essai, et, à la liqueur, qui peut sans vénient contenir un peu d'acide chlorhydrique libre, o d'abord un excès d'acide sulfurique dilué, puis deux volume d'alcool fort. Après agitation, on laisse repos heures. On décante sur un filtre sans plis, on lave le par décantation suivie de filtration (§ 374), avec de 60 centièmes; on sèche le filtre, on le sépare du pr l'incinère dans le creuset de platine taré, on ajout pité et on calcine le tout au rouge. Le poids du sulfa trouvé ($CaO,SO^3 = 68$), multiplié par $\frac{20}{68} = 0{,}294$

poids du calcium (Ca = 20); multiplié par $\frac{28}{68} = 0{,}4118$, il donne celui de la chaux (CaO = 28).

Les sels de chaux à acides organiques se changent par incinération en carbonate de chaux plus ou moins mélangé de chaux vive. En traitant leurs cendres par le sulfate d'ammoniaque, comme il a été dit pour la transformation de l'oxalate de chaux en sulfate de chaux (§ 1559, *b*), on dose, sous forme de sulfate, la chaux qu'ils renferment.

1562. Dosage alcalimétrique. — La chaux et le carbonate de chaux se dosent volumétriquement comme la baryte et le carbonate de baryte (§ 1558); mais la chaux est trop peu soluble dans l'eau pour se prêter, comme la baryte, à un dosage direct, et la méthode indirecte (§ 1497) lui est seule applicable. L'insolubilité du sulfate de chaux fait préférer l'emploi de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique à celui de l'acide sulfurique, comme liqueur titrée ou normale (Ca = 20; CaO = 28; $CaO,CO^2 = 50$).

1563. Analyse d'un calcaire. — Les calcaires contiennent surtout, en dehors du carbonate de chaux, du carbonate de magnésie, de l'argile et de l'humidité. Les autres corps qu'on y trouve en petite quantité, fer, acide phosphorique, etc., ne nous occuperont pas ici.

On opère sur le minéral pulvérisé et desséché à 100°; on fait une prise d'essai de 2 grammes environ.

On place la matière dans un matras, dont le bouchon est traversé par un long tube de verre, on ajoute de l'eau, puis, peu à peu de l'acide chlorhydrique : la poudre se dissout rapidement avec effervescence. L'action terminée, on verse le produit dans une capsule de porcelaine, on ajoute l'eau distillée avec laquelle on lave à plusieurs reprises le matras, le bouchon et le long tube, puis on évapore le tout à siccité, en surchauffant très légèrement le résidu de façon à rendre la silice insoluble (§ 1543).

On imbibe le résidu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau bouillante et on décante sur un filtre préalablement séché et taré; on lave la substance insoluble, par décantation suivie de filtration, puis on la recueille sur le filtre. Après lavage complet, on sèche le filtre à 100° et on le pèse. Le résidu contient de la silice, de l'alumine insoluble, et des silicates insolubles; il est aussi chargé parfois de matières organiques également insolubles. Il est en général trop peu abondant pour être analysé sur le pro-

duit de l'opération présente. On en prépare un poids plus considérable en dissolvant 20 ou 30 grammes de calcaire. On en dose ensuite les éléments constitutifs et notamment la silice (§ 1543). Dans les analyses grossières, on se borne à dessécher à 150° ce produit insoluble, et on le désigne par les mots *argile et silice*.

La liqueur filtrée contient la chaux, la magnésie, le fer, l'alumine soluble, le manganèse, l'acide phosphorique, etc. On l'additionne d'eau de chlore, qui peroxyde le fer, puis on y verse de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline : l'alumine ainsi que les oxydes de manganèse et de fer se précipitent avec l'acide phosphorique. Après quelques heures de repos, on lave le précipité gélatineux à l'eau bouillante, par décantation suivie de filtration, on le recueille sur un filtre, en réunissant avec soin les liqueurs filtrées.

Ces dernières servent au dosage de la chaux et de la magnésie. On les concentre par évaporation et on y détermine la chaux sous forme de sulfate, par précipitation à l'acide sulfurique et lavage à l'alcool dilué (§ 1561). Si le calcaire est assez pur et par suite riche en chaux, il est bon de former avec le liquide un volume déterminé, dont on prélève une fraction connue, sur laquelle on opère. Les liqueurs alcooliques, recueillies et distillées, fournissent un résidu dans lequel on dose la magnésie, en la précipitant sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien (§ 1565).

Quant au précipité formé par l'ammoniaque dans la dissolution chlorhydrique peroxydée, l'élément le plus intéressant qu'il renferme est le phosphore. On y dose ce dernier, qui est à l'état d'acide phosphorique, en opérant comme il a été dit plus haut (§ 1540).

L'acide carbonique du calcaire est déterminé par perte de poids, en traitant le minéral par l'acide chlorhydrique (§ 1562).

Enfin, par dessiccation à 100°, les calcaires ne perdent pas la totalité de l'eau qu'ils contiennent; ils présentent même une propriété dont il importe, au point de vue agricole, d'apprécier le développement : ils retiennent plus ou moins énergiquement l'humidité. On détermine l'eau qu'ils renferment par un dosage direct (§ 1501) en chauffant jusqu'au rouge, dans un tube de verre traversé par un courant d'air sec, une prise d'essai placée sur une nacelle de porcelaine.

Pour les besoins industriels, on analyse alcalimétriquement et

la méthode indirecte (§ 1562) les calcaires peu chargés de nésie; autrement dit, on en pèse un poids déterminé que dissout dans un volume connu d'acide normal, et on dose de resté libre. On calcule le résultat comme si la chaux était entrée en dissolution, et on le traduit en carbonate de x (§ 1562).

. Analyse d'une chaux hydraulique. — Les chaux hydrauliques ou s proviennent de la calcination des calcaires argileux, siliceux et ma-s. En dehors de la chaux et de la magnésie, qui peuvent être déter-de la même manière que dans un calcaire (§ 1563), il importe surtout r la silice et l'alumine.

ice peut y exister sous deux états différents : d'une part, sous celui de de silicates naturels, insolubles dans l'acide chlorhydrique, et elle alors une matière inerte; d'autre part, sous forme de silicates alca-eux, attaquables par l'acide chlorhydrique, susceptibles d'intervenir réactions qui occasionnent la prise du ciment. C'est la silice qui se ans cette seconde condition qu'il importe de doser.

Sur 5 grammes de chaux hydraulique, pulvérisée et mélangée de façon un échantillon homogène, on les traite en présence d'un peu d'eau, capsule de 250 centimètres cubes, par 30 ou 40 centimètres cubes chlorhydrique pur; on active la dissolution en chauffant doucement et t. On évapore ensuite jusqu'à siccité, puis on renouvelle le trai-l'acide, la digestion et l'évaporation à sec. Toute la silice est alors insoluble dans l'eau, mais celle qui, sous une forme quelconque, n'a, moment de l'expérience, été dissoute par l'acide chlorhydrique, ne pas les mêmes propriétés que celle qui l'a été : le carbonate de ssout à l'ébullition la seconde et non la première. On profite de érence pour les séparer, mais on élimine d'abord les chlorures so-i les accompagnent : à cet effet, on ajoute au résidu de l'eau faible-dulée par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir, et on lave la partie à l'eau bouillante, par décantation suivie de filtration; finalement cueille sur un filtre sans plis, en opérant avec les précautions ordi-en évitant toute déperdition des liquides; ceux-ci serviront au do-principes solubles dans l'acide. Le filtre est alors introduit ainsi contenu dans une capsule de platine, avec une dissolution de car-de soude pur. On fait bouillir pendant un quart d'heure. La silice non reste insoluble, tandis que celle qui est sous l'autre forme se dis-lave avec soin le résidu à l'eau bouillante, et on le recueille sur filtre sans plis, que l'on sèche; on incinère ensuite le filtre et son dans un creuset de platine taré, et on pèse celui-ci après refroidis-. On a ainsi le poids de la silice et des silicates insolubles. Quant aux rs alcalines réunies, on les acidule par l'acide chlorhydrique, et on y a silice soluble, en opérant comme il a été dit ailleurs (§ 1543).

t sur le premier liquide mis à part, lequel renferme les chlorures solu-

bles séparés de la silice, que l'on pratique le dosage de la chaux, de la magnésie et de l'alumine. On l'amène à un volume donné, 500 centimètres cubes par exemple; on prélève 100 centimètres cubes qui servent au dosage de la chaux et de la magnésie (§ 1563); on prélève d'autre part 200 centimètres cubes de la même liqueur, et on les utilise pour le dosage de l'alumine.

A cet effet, la solution contenant du fer, du manganèse, de la chaux et de la magnésie, en même temps que de l'alumine, on la neutralise par l'ammoniaque, puis, à l'ébullition, on ajoute ce réactif en léger excès, de manière à donner au liquide une réaction alcaline nette, mais en évitant un grand excès qui redissoudrait sensiblement l'alumine. On laisse déposer, puis on recueille le précipité sur un filtre, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse comme il sera dit plus loin (§ 1569). On n'a ainsi qu'un résultat grossier, qui suffit, il est vrai, pour les besoins industriels; l'alumine recueillie reste, en effet, plus ou moins fortement souillée de fer et de manganèse, dont les oxydes sont précipités par l'ammoniaque. Le dosage exact de l'alumine et du fer dans le précipité peut être fait comme il sera dit plus loin (§ 1585).

E. — Magnésium.

1565. Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie (M. Frésénius). — Ce procédé d'analyse est corrélatif de celui qui a été indiqué plus haut pour le dosage de l'acide phosphorique (§ 1536).

On dissout la prise d'essai dans l'eau, et, à la solution, on ajoute d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque en léger excès. Si la liqueur se trouble, c'est qu'elle est insuffisamment chargée de sels ammoniacaux, ou bien qu'elle contient un ou plusieurs éléments qu'il faut éliminer préalablement (voy. § 1536). Dans le premier cas, une nouvelle addition de chlorhydrate d'ammoniaque suffit pour redissoudre le précipité.

On verse dans le mélange limpide un excès de phosphate de soude, et on agite avec une baguette, en ayant soin de ne pas frotter celle-ci sur les parois du vase, les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien qui se forment s'attachant fortement aux points frottés. On abandonne le tout pendant douze heures à une douce température, en fermant le vase par une lame de verre. On lave ensuite le précipité, on le recueille, on le sèche et on le calcine pour le changer en pyrophosphate de magnésie, en opérant comme il a été dit pour le dosage du phosphore sous la forme du même composé (§ 1536).

Soit p le poids de pyrophosphate de magnésie trouvé

$g^2O^7 = 111$), et x celui du magnésium qu'il renferme $= 24$); on a la proportion $\frac{x}{p} = \frac{24}{111}$, qui donne $x = p\frac{24}{111}$, ou $p \times 0{,}2162$. Le même résultat rapporté à la magnésie $O = 40$) serait $x = p\frac{40}{111}$, ou $x = p \times 0{,}3604$.

s résultats sont très exacts quand on s'est conformé au mode toire recommandé.

séparation de la chaux d'avec la magnésie a été indiquée aut (§ 1563).

5. DOSAGE A L'ÉTAT DE SULFATE. — Le magnésium se détermine à l'état ate, quand il n'est en présence d'aucune autre substance fixe. On ajoute se d'essai dissoute dans un peu d'eau, un petit excès d'acide sulfurique, pore à sec, au bain-marie, dans un creuset de platine taré, on couvre set et on le chauffe à feu nu pour volatiliser l'excès d'acide sulfurique, porte le résidu au rouge sombre, mais non au delà, le sulfate de ma- étant décomposable à une température plus élevée. Après refroidisse- ans le vase à dessécher, on pèse. On arrose la matière de quelques s d'acide sulfurique dilué et on porte le creuset au rouge sombre, précédemment, puis on pèse de nouveau après refroidissement. Les oids trouvés doivent être identiques.

sulfate de magnésie ($SMgO^4 = 60$) contient 1 équivalent de métal 12) : en multipliant son poids par $\frac{12}{60}$, c'est-à-dire par 0,2, on aura s du magnésium contenu dans la prise d'essai. Pour avoir la magnésie $= 20$), il faudrait multiplier par $\frac{20}{60} = 0{,}3333$.

. DOSAGE A L'ÉTAT DE MAGNÉSIE. — Dans un sel à acide organique, on core doser le magnésium sous forme d'oxyde. Il suffit d'incinérer une essai du sel, dans le creuset de platine taré, et de porter le résidu au if, pour avoir de la magnésie dépourvue d'acide carbonique. Son poids, lié par $\frac{12}{20} = 0{,}6$, donne celui du magnésium.

ême procédé est applicable aux sels à acides minéraux facilement dé- sables : azotate, carbonate et même sulfate. Dans le dernier cas, il est aire de terminer la calcination à la haute température du chalumeau

agnésie et son carbonate peuvent encore être dosés par les méthodes étriques indirectes (§ 1497).

. ANALYSE D'UNE DOLOMIE. — On opère comme pour l'analyse d'un e (§ 1563) ; on dose la chaux à l'état de sulfate (§ 1561), la magnésie à le pyrophosphate (§ 1565), et l'acide carbonique par différence (§ 1542).

F. — **Aluminium.**

1569. Dosage a l'état d'alumine. — 1° *Par préci l'ammoniaque.* — L'ammoniaque ne précipite com l'alumine qu'en présence des sels ammoniacaux; encore, conditions, un excès d'ammoniaque doit-il être évité. dans une capsule de porcelaine et en liqueur assez éten ajoute à celle-ci un excès de chlorhydrate d'ammoniaqu n'en contient déjà, et de l'ammoniaque en léger excès. à l'ébullition et on maintient celle-ci, jusqu'à ce que la soit neutre au tournesol, et par conséquent dépouillée d d'ammoniaque ajouté. Une ébullition trop prolongée doi dant être évitée, l'alumine décomposant lentement le chlor d'ammoniaque pour se redissoudre à l'état de chlorure, niaque étant éliminée. On laisse déposer, puis on lave l'al l'eau bouillante, par décantation suivie de filtration (§ 3 lavage prolongé et méthodique (§ 371 et suivants) est néc l'alumine gélatineuse retenant énergiquement les sels ét On dessèche lentement et complètement le précipité, on l'i avec le filtre dans un creuset de platine taré, et on incinère L'alumine retenant énergiquement des traces d'acide sou de sous-sel, il est utile, surtout quand la liqueur conte sulfates, de terminer la calcination en chauffant le cr rouge vif, dans la flamme du chalumeau à gaz. On laisse à l'abri de l'air et on pèse. La calcination d'un précipit plètement desséché donne des projections; elle exige de précautions (§ 205).

Le résultat obtenu, en tenant compte des cendres d correspond à l'alumine anhydre ($Al^2O^3 = 51,5$); il est exp métal ($2Al = 27,50$), après qu'on l'a multiplié par $\frac{27,50}{51,5}$, c'e par 0,534.

L'alumine ne peut être précipitée exactement dans une chargée de sucre, d'acide tartrique, d'acide citrique, et posés qui la retiennent en dissolution, même dans les alcalines. Ces matières organiques doivent être préal détruites par incinération.

1570. 2° *Par précipitation au sulfhydrate d'ammoniaque.* —

l'ammoniaque précipite complètement l'alumine, même dans une non chargée d'autres sels ammoniacaux. Ce réactif doit être préféré à niaque toutes les fois que la matière à analyser ne contient aucune substance qu'il précipiterait avec l'alumine. On opère comme avec niaque (Malaguti).

1. 3° *Par précipitation à l'hyposulfite de soude* (M. Chan- — Ce mode de dosage est exact ; il est aussi plus rapide que écédents, l'alumine s'y séparant sous une forme qui rend le plus facile. Il est particulièrement avantageux quand l'alu- se trouve en présence du fer.

yposulfite d'alumine, si tant est qu'il existe, est fort instable : es circonstances où il pourrait se former, on observe, sur- chaud, une réaction qui entraîne une précipitation de l'alu- mélangée de soufre. Un mélange d'hyposulfite de soude et lfate d'alumine par exemple, se décompose à l'ébullition, rmément à la formule suivante :

$$Al^2O^3,3\,SO^3 + 3\,(NaO,S^2O^2) = Al^2O^3 + 3\,S + 3\,SO^2 + 3\,(NaO,SO^3).$$

réaction n'étant complète que dans les liqueurs fortement s, on opère dans des solutions ne contenant pas plus de gramme d'alumine par 100 centimètres cubes.

place la solution diluée dans une capsule de porcelaine, on alise par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide libre e renferme, on ajoute un excès d'hyposulfite de soude et on à l'ébullition. On prolonge celle-ci aussi longtemps qu'il se e du gaz sulfureux. On lave alors le précipité à l'eau dis- bouillante, par décantation suivie de filtration, on le re- e sur un filtre et on sèche. On place enfin le filtre et son u dans un creuset de porcelaine taré et on incinère comme é dit plus haut, en terminant par un coup de feu éner- Le soufre est volatilisé et disparaît.

4° *Par calcination.* — Les sels d'alumine à acides organiques, don- l'alumine pure par incinération au rouge, dans le creuset de platine

sels minéraux à acides volatils, tels que le sulfate et l'azotate, peuvent sés de même, par simple calcination. Il est nécessaire cependant, dans le cas du sulfate, de porter en terminant le creuset au rouge vif).

G. — Zinc.

1573. Dosage a l'état d'oxyde. — 1° *Par précipitation du carbonate.* — Dans les sels de zinc solubles, le zinc peut être précipité à l'état de carbonate. On chauffe la solution du sel à analyser, dans un vase à précipitations chaudes, on y verse goutte à goutte du carbonate de soude, jusqu'à ce que ce réactif ne produise plus de précipité, on fait bouillir pendant quelques minutes et on laisse reposer. Si la liqueur renferme des sels ammoniacaux, susceptibles de dissoudre le précipité, on ajoute un excès de carbonate de soude et on fait bouillir jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent ne soient plus alcalines. On décante le liquide clair sur un filtre sans plis, et on lave le précipité de carbonate basique de zinc, par décantation suivie de filtration (§ 374), en faisant bouillir le mélange pendant quelques instants après chaque addition d'eau distillée bouillante. On recueille le précipité sur le filtre et on sèche celui-ci dans l'entonnoir qui le porte. On sépare aussi bien que possible le sous-carbonate de zinc sec du filtre (§ 206), on incinère à part ce dernier, dans un creuset de platine taré, après l'avoir imbibé d'une solution d'azotate d'ammoniaque, puis desséché ; en répétant les additions d'azotate d'ammoniaque, et en modérant l'action de la chaleur, on cherche à éviter la réduction du zinc par le charbon et par suite sa volatilisation, ce qui est le point délicat de l'opération. On ajoute ensuite le précipité sur les cendres, on porte le creuset au rouge, on le laisse refroidir à l'abri de l'humidité de l'air, et on le pèse.

Il faut s'assurer que la précipitation du zinc a été complète : s'il en est ainsi, les liqueurs de lavage ne se troublent pas sensiblement par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le poids de l'oxyde de zinc (ZnO = 40,5) donne le poids de zinc (Zn = 32,5) qui lui correspond, quand on le multiplie par le rapport $\frac{32,5}{40,5} = 0,8025$.

1574. 2° *Par précipitation du sulfure.* — Suivant la nature des corps qui accompagnent le zinc, cette précipitation se fait de deux manières différentes : soit au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, soit avec l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique.

ns le premier cas, la prise d'essai étant mise en solution
ue, on l'additionne de chlorhydrate d'ammoniaque, puis
noniaque jusqu'à réaction alcaline faible, et on y verse du
drate d'ammoniaque en léger excès. On a opéré dans un
de 250 à 300 centimètres cubes; on achève de le remplir
e l'eau jusque dans le col, on le bouche, on agite et on laisse
er pendant une journée. On lave le sulfure de zinc précipité,
cantation suivie de filtration sur un filtre sans plis (§ 374),
e l'eau additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque
chlorhydrate d'ammoniaque. Il est nécessaire d'éviter
n de l'air pendant le lavage, le sulfure de zinc hydraté
ant à l'air pour se changer en sulfate; pour cela, on couvre
noir avec une lame de verre et on poursuit la filtration
nterruption. Le sulfure recueilli et lavé, est ensuite des-

nd on suit le second procédé, la précipitation du sulfure de
r l'hydrogène sulfuré est moins parfaite que par le sulf-
e d'ammoniaque, mais on obtient cependant des résultats
isants; d'ailleurs, l'opération se faisant en liqueur acide,
s corps, qui seraient précipités par le sulfhydrate alcalin,
ssent pas le résultat.
dissout la prise d'essai dans un vase à précipitations chaudes,
ployant au besoin un acide minéral, on neutralise par le
ate de soude la plus grande partie de l'acide libre, mais non
alité, en versant peu à peu le réactif jusqu'à commence-
de précipitation, puis en redissolvant par une goutte d'a-
hlorhydrique le léger précipité formé. On ajoute au mé-
limpide un excès d'acétate de soude : ce dernier transforme
lorure de sodium l'acide chlorhydrique en excès et fournit
cide acétique libre; en outre, il saturera, plus tard et de la
manière, les acides minéraux qui seront mis en liberté lors
formation du sulfure de zinc. Au moyen d'un tube plongeant
nd du vase, on fait passer dans le liquide un courant d'hydro-
sulfuré, jusqu'à saturation. On lave ensuite le sulfure de
par décantation suivie de filtration, en se servant d'eau
ée d'hydrogène sulfuré, afin d'empêcher l'oxydation à l'air.
sèche.
tenu par l'un des deux procédés précédents, le sulfure de
st converti en oxyde par le grillage, et pesé sous cette forme.

retient l'oxyde formé, on imbibe de carbon
matière refroidie et on la calcine de nouve
moniaque produit se volatilise. On répète ce
ce que le creuset refroidi et pesé ne varie plu

On a vu plus haut que le poids de l'oxyde
0,8025, donne celui du métal (§ 1573).

1575. Dosage électrolytique (M. Riche). — Le
lution sulfurique, on rend la liqueur très légèrem
niaque, on l'additionne de 5 grammes de sulfate d'a
par 3 à 5 gouttes d'acide sulfurique, et on la soumet
de 2 éléments Bunsen. On opère dans l'appareil dé
tique du cuivre (§ 1697), mais on maintient froid l
entourant d'eau froide le vase qui le contient. Aprè
s'est déposé en partie au pôle négatif; il est très adh
5 grammes de sulfate d'ammoniaque, et on continue
dant trois autres heures. On neutralise alors le liquid
l'acidule par 3 à 5 gouttes d'acide sulfurique, et on
dant une demi-heure pour séparer les dernières tra
traitement est surtout indispensable quand la quanti
un peu importante, la liqueur est devenue trop fort
négative est finalement lavée à l'eau distillée, séc
trouvé, diminué de celui de l'électrode avant l'expéri
zinc.

1576. Dosage volumétrique. — Le zinc
métriquement au moyen d'une solution titré
(M. Schaffner). La présence d'un excès de s

, exactement pesés, par un peu d'acide chlorhydrique dilué, n formant avec la totalité du produit 1 litre de liqueur. On t remplacer le chlorure de zinc ainsi préparé par 44gr,122 de ate de zinc pur et sec, ou par 68gr,133 de sulfate double de c et de potassium. On prend 20 centimètres cubes de solution zinc (soit 0gr,2 de zinc), on les place dans un vase à précipiter 1 litre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du écipité produit d'abord, on dilue pour former sensiblement 2 litre. On laisse alors tomber dans le mélange la solution de lfure alcalin, placée dans une burette, et on agite. Pour recon- ître la présence d'un excès de précipitant, on se sert d'un petit be étiré à la lampe à sa partie inférieure et formant pipette, si que de papier recouvert de céruse pure et bien cylindré, tel on l'emploie pour certaines cartes de visite : avec la pipette e l'on garnit de temps en temps de liquide, on fait écouler ce nier en filet sur un point de la carte, repliée en rigole et tenue inée au-dessus du vase à précipiter; dès que, la précipitation zinc étant complète, le sulfure est ajouté en quantité sensible s le mélange, une tache brune se montre sur la carte au point tombe le filet liquide. On prend comme point de repère de ensité de cette tache la coloration que produit, dans les mêmes li tions, une liqueur obtenue en étendant 1 centimètre cube solution titrée de sulfure jusqu'à 500 centimètres cubes, —à-dire jusqu'au volume dans lequel on opère; ce point éta- on retranchera toujours, dans les essais, 1 centimètre cube olume de sulfure trouvé. Après plusieurs essais analogues, rrive à titrer exactement la solution de sulfure alcalin; d'ail- s celle-ci est altérable à l'air et doit toujours être titrée de veau au moment de faire une analyse. Soit N le nombre de imètres cubes de sulfure que l'on a employés : en le diminuant centimètre cube, volume de liqueur nécessaire pour produire che noire caractéristique, on obtient N—1, pour le volume sulfure qui précipite 0gr,2 de zinc.

our effectuer le dosage, on dissout la prise d'essai (0gr,5 à amme) dans l'eau pure ou acidulée, on sursature par l'am- niaque, on étend à 500 centimètres cubes environ, et on opère me il a été dit pour le titrage de la liqueur de sulfure. Soit *n* itre trouvé : *n*—1 est le titre corrigé.

N—1 divisions de sulfure correspondant à 0gr,2 de zinc, appe-

excès, au contact des deux cercles liquid
vont s'agrandissant dans le papier, on voi
noire de sulfure de plomb. Cette dernière
le sulfure de zinc blanc, qui est retenu
touché d'abord par la goutte.

1577. Analyse d'un minerai de zinc. — Pour
métal d'un minerai de zinc, on fait usage le plus s
métrique (§ 1576), mais après avoir éliminé certa
existent fréquemment dans les minerais et gênent

On dissout 1 gramme de minerai dans l'eau ré
pour rendre la silice insoluble. On reprend le résid
d'un peu d'acide chlorhydrique, et on fait passer
d'hydrogène sulfuré; celui-ci précipite le cuivre, le
partie du plomb. On filtre, on lave soigneusement
de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, on porte à l'é
réunies, pour chasser la plus grande partie de
laisse refroidir. On ajoute à la solution quelques g
d'eau de chlore, on agite, puis on sursature par u
laquelle on ajoute de 5 à 10 centimètres cubes de
le brome, en présence de l'ammoniaque, précipite
peroxyde, tandis que le plomb restant se sépare
Après quelques heures de contact, on chauffe le mé
le résidu insoluble, on réunit les eaux de lavage
500 centimètres cubes en ajoutant de l'eau distillée,
le sulfure de sodium titré (§ 1576).

l'acide tartrique, de l'acide citrique, du sucre et d'un grand nbre d'autres substances organiques.

n place la dissolution de la prise d'essai (0^{gr},3) dans un vase récipitations chaudes de 500 centimètres cubes, et on la dilue ement. Si elle contient le fer, en tout ou en partie, sous forme protosel, on l'additionne d'acide chlorhydrique, on la fait llir et on y projette à plusieurs reprises des cristaux de chlode potasse, jusqu'à odeur de chlore persistante; lorsque le fer s'y trouve à l'état de peroxyde, ce traitement oxydant être supprimé. On l'additionne à chaud d'un excès d'ammoue et on fait bouillir. L'oxyde de fer hydraté, que l'ammoue précipite, est rouge brun, très volumineux et difficile à ; on le lave à l'eau bouillante, par décantation suivie de tion, et on ne recueille le précipité sur le filtre que lorsque vage est complet; on opère méthodiquement comme il a été ntérieurement (§ 371 à § 375). On dessèche complètement re et son contenu, on les sépare l'un de l'autre (§ 206), on ère le filtre seul, dans un creuset de platine qui a été préament taré ; on arrose ses cendres de quelques gouttes d'acide que pur, pour peroxyder le fer réduit par le charbon de la ère organique, et on les calcine de nouveau; on ajoute alors de de fer et on porte le tout au rouge. A l'origine de la calion, il faut fermer le creuset pour éviter les projections. La ence du chlorhydrate d'ammoniaque dans l'oxyde entraîne pertes, du perchlorure de fer se volatilisant : le lavage doit être aussi parfait que possible.

poids trouvé, diminué de celui des cendres du filtre, est du sesquioxyde de fer correspondant au fer contenu dans la d'essai. Le poids du métal lui-même (2 Fe = 56) s'obtient ultipliant celui du sesquioxyde (Fe^2O^3 = 80) par le rapport est-à-dire par 0,7.

79. 2° *Par calcination.* — Les sels de peroxyde de fer à oxacides ls, sont décomposables par la chaleur. On pèse la prise d'essai dans un et de platine taré, on la chauffe d'abord doucement, pour effectuer la déosition du sel, puis on calcine très fortement. Le sulfate et l'azotate se posent dans ces conditions et laissent un résidu de sesquioxyde que èse.

580. Dosage volumétrique. — Le procédé le plus employé

La coloration intense du permanganate, en
raître quand tout le fer est peroxydé, permet
terme de la réaction.

En présence de l'acide chlorhydrique, la r
est accompagnée d'une autre :

$$Mn^2O^7,KO + 7\,HCl = KCl + 2\,MnCl + 4\,Cl$$

Le chlore ainsi mis en liberté peut se dégag
peroxyder ou perchlorurer le fer, ce qui fausse
de plus l'inconvénient de colorer très fortemer
semblablement par formation de $MnCl^2$, et de
teinte rose du réactif indicateur. L'acide sulfuri
employé toutes les fois que cela est possible.
chlorhydrique ne trouble pas beaucoup le d
queurs très étendues, froides, et peu chargées
diquerons en premier lieu comment on opère
acide.

On prépare d'abord une *solution titrée de*
potasse, en dissolvant 5 grammes de sel cristall
l'eau distillée, et étendant jusqu'au volume de
queur, que l'on peut conserver, pendant un
un flacon bouché en verre et à l'abri de la lumiè
avec précision.

un ballon de 200 centimètres cubes, contenant un mélange 5 grammes d'acide sulfurique pur avec 80 grammes d'eau, on ferme aussitôt le ballon par un bouchon que traverse un tube effilé à son extrémité. Le métal se dissout en dégageant hydrogène; on chauffe jusqu'à l'ébullition, et la dissolution lève dans une atmosphère formée d'hydrogène et de vapeur u, et par suite dépouillée d'oxygène. On a d'ailleurs fait lir de l'eau, afin de chasser l'air qu'elle renferme, puis on aissée refroidir dans un vase bouché. On verse rapidement lution de sulfate ferreux refroidie dans une carafe jaugée de centimètres cubes, on rince avec de l'eau désaérée le ballon a contenait, et on réunit tous les liquides dans la carafe; on plète 1/2 litre, et on bouche. Les traces de carbone, que con- le fer du fil de clavecin, se déposent peu à peu; comme elles isent le permanganate, on évite de les mettre en suspension le liquide qui surnage, et on opère sur celui-ci devenu lim- par le repos. Avec une pipette jaugée, on prélève 100 cen- tres cubes de la liqueur ainsi obtenue, c'est-à-dire 1/5 du esé, on les place dans un vase à précipiter de 1/2 litre, on avec de l'eau bouillie jusqu'à 200 centimètres cubes en- , et, plaçant le vase sur une plaque de faïence ou sur un pa- blancs, on y fait tomber la solution de permanganate, con- dans une burette graduée.

permanganate est décoloré tant qu'il reste dans le liquide du protoxyde de fer à peroxyder. On le verse d'autant plus ment que chaque goutte s'étend davantage avant de se déco- ; quand on en a employé une quantité notable, l'essai prend teinte jaunâtre, qui nuit quelque peu à la netteté du phéno- de coloration qu'il s'agit d'observer. Enfin l'addition d'une le goutte de permanganate produit une teinte rose persistante. lit alors le volume du permanganate versé; ce volume est sin de 20 centimètres cubes. On le détermine avec précision en pétant l'essai sur 50 nouveaux centimètres cubes de la dissolu- on de sel ferreux.

La faible coloration produite n'est pas absolument permanente; acide permanganique, qui est en liberté dans le mélange acide, e tarde pas à s'altérer; on néglige ce phénomène secondaire. oute l'opération doit être faite à froid.

Le volume trouvé n, peroxydant 1/5 de gramme ($0^{gr},2$) de

fer, chaque centimètre cube de la solution de permangan
respond à $\frac{0,2}{n}$ grammes de fer.

La solution de permanganate peut encore être titrée p
tres méthodes, qui se trouvent exposées plus loin (§ 1593
vants).

1582. Le permanganate étant titré, pour doser le fe
une substance métallique donnée, fer, fonte ou acier, on d
la prise d'essai (1 gramme environ) dans de l'eau aiguis
cide sulfurique, en opérant comme avec le fil de clavecin, l
titrage de permanganate (§ 1581). La liqueur ainsi obte
contient le fer que sous forme de protosel. On la dilue av
l'eau désaérée, jusqu'à un volume exact de 500 centimètres c
on prélève 100 centimètres cubes de la dilution, et on opè
eux comme pour le titrage de la solution de permangana
potasse. Le volume employé, étant exprimé en centimètres
et multiplié par $\frac{0,2}{n}$, donne, en grammes, le poids de fer co
dans la prise d'essai.

Si, dans la liqueur, le fer n'est pas tout entier à l'état de
tosel, ce qui est le cas ordinaire lorsque l'analyse porte s
sel de fer, que l'on s'est borné à dissoudre après l'avoir p
est nécessaire de le réduire tout d'abord à cet état. Pour ce
introduit la solution, fortement acidulée par l'acide sulfu
dans un ballon disposé comme celui employé pour dissou
fil de clavecin, et on y projette quelques fragments de zi
de fer; l'hydrogène dégagé par la dissolution du zinc effe
réduction. On continue à introduire peu à peu du zinc et à
agir à une douce chaleur, jusqu'à ce que la liqueur ait p
nettement la teinte bleue (aigue-marine), qui caractérise
tosels de fer bien purs de persels. Après refroidissement
ballon, on décante le liquide, on lave à l'eau désaérée le ré
zinc ainsi que l'appareil, et on amène le volume des
réunies à 500 centimètres cubes exactement ; enfin on opè
que précédemment sur 100 centimètres cubes de la dilut

Dans une solution qui renferme à la fois du fer au m
et du fer au minimum, on détermine aisément, par le m
cédé, les poids respectifs de FeO et de Fe^2O^3. Sur une
prise d'essai amenée au volume de 500 centimètres cub
directement un premier dosage donnant le poids du fe

de protosel ; sur une seconde prise d'essai, on opère de e, mais après réduction complète du sel ferrique par le zinc, a le poids total du fer sous les deux états. La différence e le poids du fer qui existe dans la prise d'essai à l'état de yde.

. Si la matière à analyser est en solution chlorhydrique, lorsqu'il s'a- exemple, d'un minerai que l'on a dissous dans l'eau régale, on addi- la liqueur d'un excès d'acide sulfurique et on l'évapore à sec pour chas- de chlorhydrique. On évite ainsi l'action perturbatrice de ce dernier. ndant il n'est pas toujours possible d'éliminer ainsi l'acide chlorhy- Lorsqu'il s'agit, par exemple, de doser un mélange de protosel de fer ersel, l'opération entraînerait une modification du produit. En pareil peut, en opérant à froid et en liqueur peu chargée d'acide chlorhy- avoir des résultats assez voisins de la vérité. Pour atteindre une plus exactitude, on met à profit le fait suivant : si, dans une liqueur suffisam- luée, on ajoute successivement des quantités constantes de protosel de faisant un titrage après chaque addition, les volumes de permanga- sommés vont en diminuant, puis deviennent constants, les derniers ondant au chiffre exact (MM. Lœwenthal et Lenssen).

orme donc, avec la prise d'essai, une dissolution que l'on acidule for- par l'acide sulfurique et on complète 500 centimètres cubes ; on en 100 centimètres cubes, que l'on dilue jusqu'à former 1 litre environ. directement cette dernière liqueur, comme à l'ordinaire. La colora- nt atteinte et le volume de permanganate étant lu sur la burette, on u mélange 100 nouveaux centimètres cubes, prélevés sur le demi- solution, et on fait un deuxième titrage, dont le résultat est en général ible que le premier. On fait encore ainsi, toujours sur le même e, un troisième et un quatrième titrages, qui sont concordants entre est le dernier chiffre qui sert de base au calcul.

exemple à prendre pour un dosage de ce genre est l'analyse des bat- de fer, c'est-à-dire d'un mélange de protoxyde et de sesquioxyde. vérise l'oxyde à analyser, qui n'est pas homogène, on mélange exacte- la poudre, de manière à faire une prise d'essai représentant la compo- moyenne, et on en pèse 1 gramme. On dissout à chaud ce dernier dans mmes d'acide chlorhydrique, en se servant de l'appareil employé pour solution du fil de clavecin, on dilue la liqueur, et, au moyen du zinc, on la totalité du fer, que l'on dose comme il vient d'être dit. Pesant te 1 second gramme de matière, on opère sur lui de même que sur le er, mais en supprimant la réduction par le zinc ; on dose ainsi le fer st à l'état de FeO. La différence entre les deux résultats fournit, on l'a us haut, le poids du fer à l'état de Fe^2O^3.

84. Dosage du fer dans un minerai. — On dissout dans l'eau le 1 gramme de minerai, finement pulvérisé et bien mélangé.

On ajoute un excès d'acide sulfurique pur et concentré, on évapore à sec et on surchauffe modérément pour chasser l'acide chlorhydrique (§ 1583) ; on reprend par l'eau, on filtre, et on lave le résidu ; dans les liqueurs réunies, on réduit par le zinc le fer au minimum, et on termine comme il a été dit plus haut (§ 1582).

1585. Séparation de l'alumine et du fer. — L'analyse de la *bauxite* peut servir d'exemple. On dissout 1 gramme de minerai pulvérisé et bien mélangé, dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique concentrés, on évapore le mélange à sec et on le chauffe très modérément pour rendre la silice insoluble (§ 1560) ; on reprend par l'eau, on filtre, et on lave le résidu ; on réunit les liqueurs limpides, on y ajoute du carbonate de soude jusqu'à trouble commençant, puis une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique pour rendre au liquide sa limpidité, et on dilue jusqu'à 500 centimètres cubes environ (100 centimètres cubes pour 0,2 de minerai). La liqueur étant *refroidie*, on y verse un excès d'hyposulfite de soude, qui ne réagit pas à froid sur le sel d'alumine, mais réduit peu à peu le fer au minimum, en décolorant la liqueur ; on se garde de chauffer avant réduction et décoloration complètes, l'alumine entraînant du sesquioxyde de fer lorsqu'elle se précipite en présence d'un persel de fer. Finalement on porte à l'ébullition, puis on isole et on pèse l'alumine comme il a été dit ailleurs (§ 1571).

Toutes les liqueurs provenant de la filtration et du lavage ont été réunies ; elles servent au dosage du fer. On les acidule par l'acide chlorhydrique et on les évapore dans une capsule de porcelaine ; l'hyposulfite, détruit par l'acide, donne un dépôt de soufre et du gaz sulfureux qui s'échappe. Lorsque le volume s'est réduit à 100 centimètres cubes environ, on projette dans le produit des cristaux de chlorate de potasse ; ceux-ci dégagent du chlore en présence de l'acide chlorhydrique, et provoquent l'agglomération du soufre, qui se séparera dès lors aisément. On filtre, on lave le résidu et on dose le fer dans la solution, soit en le précipitant sous forme d'hydrate de sesquioxyde (§ 1578), soit volumétriquement (§ 1580).

Quand le minerai est très riche en aluminium, il est bon de faire le dosage de cet élément sur un poids de matière moindre que celui indiqué.

. Analyse d'une eau minérale ferrugineuse. — On mesure 1 litre u à l'analyser, on l'évapore dans une capsule de porcelaine, après l'a- dditionnée de quelques grammes d'acide chlorhydrique et de quelques es d acide azotique. Le fer passe tout entier au maximum d'oxydation. sse l'évaporation jusqu'à siccité. On reprend par l'eau chargée d'acide ydrique et on chauffe jusqu'à redissolution complète ; on étend d'eau, n sursature par l'ammoniaque. Le fer et l'alumine se précipitent, que le manganèse, en présence d'un excès de chlorhydrate d'ammo- , reste dans la liqueur. On lave, on recueille, on calcine et on pèse le té, en opérant comme il a été dit plus haut (§ 1578). Si la quantité ine est notable et mérite d'être dosée, ce qui n'est pas le cas ordinaire, ue l'on reconnaît lors des essais qualitatifs, on peut dissoudre les calcinés, en ajoutant du flux blanc dans le creuset et portant au rouge, fusion. Après refroidissement, le contenu du creuset est soluble s acides, et on peut, dans sa dissolution, séparer le fer et l'aluminium, il a été dit ci-dessus (§ 1585).

J. — Chrome.

7. Titrage d'un chromate de potasse. — Dans les liqueurs , l'acide chromique transforme rapidement les sels de pro- de fer en sels de peroxyde :

$$2\,CrO^3 + 6\,FeO = Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3.$$

e réaction est presque instantanée et s'applique soit au de l'acide chromique en partant du fer pur, soit à celui du une liqueur titrée de bichromate de potasse pur (M. Penny). t donné un chromate dans lequel il s'agit de déterminer chromique, on en fait une prise d'essai de 1 gramme au D'autre part, on a titré une solution de permanganate de e (§ 1593 et suivants) : soit N le nombre de centimètres de cette solution qui peroxyde 1 gramme de fer. Enfin, on us 1 gramme de fer pur dans un excès d'acide sulfurique (§ 1581) ; dans le ballon contenant le sulfate de fer et l'excès e dilué, on laisse tomber la prise d'essai, qui peut être en tion, mais qu'il est préférable de prendre à l'état solide. gitation, le sel se dissout, s'il ne l'était déjà, et la réaction mplit dans la liqueur acide : une quantité de sulfate de xyde de fer, proportionnée à celle de l'acide chromique uit, passe à l'état de sulfate de sesquioxyde ; or le poids de e employé est certainement insuffisant pour rendre com-

plète la réaction, puisque, d'après la formule précédente, $2\,CrO^3 = 100$ réagissent sur $6\,Fe = 168$, et que pour 1 gramme de fer on a pris 1 gramme au plus de chromate. On dilue le mélange, on en fait 500 centimètres cubes, on prélève 100 centimètres cubes de dilution, et on dose par le permanganate le fer resté à l'état de protoxyde.

Soit n le volume de permanganate trouvé ainsi ; $5n$ serait dès lors le résultat correspondant à la totalité de la prise d'essai, puisqu'on n'a opéré que sur 1/5 du liquide total, et $N - 5n$ serait le volume de permanganate correspondant à l'acide chromique qui a réagi. La proportion $\frac{N}{1} = \frac{N - 5n}{p}$, dans laquelle p représente le poids du fer qui a été peroxydé par l'acide chromique, donne $p = \frac{N - 5n}{N}$; la réaction se passant, on vient de le dire, entre $2\,CrO^3 = 100$ et $6\,Fe = 168$, si l'on appelle x le poids d'acide chromique contenu dans la prise d'essai, on peut écrire $\frac{x}{p} = \frac{100}{168}$, ou $x = p\,\frac{100}{168} = p \times 0{,}5952$. On a donc finalement $x = \frac{N - 5n}{N} \times 0{,}5952$.

1588. Le même titrage peut être fait directement, en dissolvant 1 gramme de fer dans un excès notable d'acide sulfurique dilué (§ 1581), complétant 500 centimètres cubes de liqueur, prélevant 100 centimètres cubes de cette dernière, et y laissant tomber peu à peu, avec une burette, la solution de chromate à analyser ; celle-ci est préparée en dissolvant de 12 à 15 grammes (suivant la richesse) du chromate en question, et faisant 250 centimètres cubes de liqueur. Soit P le poids de chromate contenu dans 1 centimètre cube de cette liqueur. A mesure qu'on ajoute le chromate, le mélange prend une teinte de plus en plus foncée. On reconnaît le terme de la réaction en disposant sur une assiette de porcelaine des taches de ferricyanure de potassium, et en touchant de temps en temps une de ces taches avec une baguette imprégnée du mélange ; tant que la tache bleuit fortement au contact de la baguette, on verse sans hésiter du chromate ; quand la coloration pâlit, on opère avec plus de précaution. On s'arrête aussitôt qu'il n'y a plus de coloration bleue. Le phénomène est très sensible.

L'oxydation portant sur $0^{gr},2$ de fer, le volume V de solution de bichromate employé contient un poids p d'acide chromique ($2\,CrO^3 = 100$) correspondant à ce poids de fer ($6\,Fe = 168$) ; or $p = \frac{0{,}02 \times 100}{168} = \frac{2}{168}$, puisqu'on a la proportion $\frac{p}{0{,}02} = \frac{100}{168}$. Or cette quantité d'acide chromique est renfermée dans un poids VP de matière analysée.

On remarquera que ce procédé d'analyse est applicable en sens inverse au dosage du fer, au moyen d'une solution titrée d'acide chromique préparée avec du bichromate de potasse pur et fondu (M. Penny).

K. — Manganèse.

Essai d'un oxyde de manganèse. — Le protoxyde de
se se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégagement
tous les oxydes plus riches en oxygène produisent du
ans les mêmes circonstances, mais en proportions iné-
tant donné l'emploi ordinaire des oxydes de manganèse
dustrie, la valeur d'un minerai augmente avec sa ri-
n oxydes supérieurs, et plus directement avec la quan-
hlore qu'il peut fournir. Il est donc nécessaire de con-
dernier.

ydes de manganèse naturels ayant la propriété de fixer
ls d'eau importants, en dehors de l'eau combinée que
ent plusieurs d'entre eux, on opère d'ordinaire sur le
desséché à 100°. On fait un échantillon moyen (§ 1487)
pulvérise et que l'on mélange; on en prélève quelques
s, que l'on pulvérise plus finement et sur lesquels on
n détermine le poids d'eau qu'abandonne 1 gramme de
udre fine, quand on le chauffe à 100° jusqu'à ce que
s soit invariable (§ 1500), et on dessèche dans les mêmes
ns la poudre destinée au dosage. On effectue ce dernier
e des méthodes exposées plus loin.

1° *Par la chlorométrie* (Gay-Lussac). — Le principe de
thode est le suivant : en traitant à chaud l'oxyde à essayer
de chlorhydrique, et en dirigeant le chlore dégagé dans
ıtion alcaline, il forme un mélange d'hypochlorite et de
, dans lequel on le dose volumétriquement, par peroxy-
e l'acide arsénieux (§ 1530).

ıs les oxydes naturels de manganèse, celui qui engendre
de chlore est le bioxyde MnO^2. Or, 1 équivalent de cet
InO^2=43,5) dégageant (§ 644) 1 équivalent de chlore
5), et 1 litre de chlore pesant $3^{gr},170$, si l'on appelle p
de MnO^2 pur qui dégage 1 litre de chlore, on a
$\frac{p}{43,5} = \frac{3,170}{35,5}$, d'où $p = \frac{43,5 \times 3,170}{35,5} = 3^{gr},884$. Gay-Lussac, qui se ser-
valeurs différentes pour les équivalents et pour le poids
de chlore, avait admis $3^{gr},98$.

On pèse donc un poids d'oxyde sec tel que, s'il était pur, il dégagerait 1 litre de chlore : supposons que cette quantité traitée par l'acide chlorhydrique fournisse 70 centilitres de chlore, l'oxyde analysé équivaudra pour la préparation du chlore à un oxyde contenant 70 centièmes de MnO^2, mélangé à des substances inertes. On exprime ainsi la valeur des divers oxydes qui composent le minerai, en rapportant leur effet utile au poids correspondant du plus riche d'entre eux.

On dispose un appareil (fig. 347) composé d'un petit ballon A de 60 centimètres cubes, exactement fermé par un bouchon que traverse un tube DC, deux fois recourbé comme l'indique la

FIG. 347. — Essai d'un oxyde de manganèse par le procédé de Gay-Lussac.

figure ; le tube DC pénètre jusqu'au fond d'un ballon à long col B, lequel est tenu incliné sur un valet. Dans le ballon à long col, dont le volume est de 450 à 500 centimètres cubes, on verse 25 ou 30 centimètres cubes de lessive de potasse caustique et une quantité d'eau telle que, le ballon B étant plein, le niveau du liquide s'élève jusqu'en N, vers le tiers de la hauteur de son col. Dans le petit ballon A, on introduit 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré, puis on y laisse tomber la prise d'essai enveloppée dans un petit fragment de papier à filtrer, on bouche aussitôt le ballon et on dispose l'appareil. En chauffant doucement le ballon A, le bioxyde se dissout dans l'acide, et le chlore dégagé va se rendre par le tube dans la lessive de potasse diluée.

es qui s'échappent du tube séjournent dans la panse du avant de gagner le col, ce qui assure l'absorption complète re. On porte finalement le mélange acide à l'ébullition t quand tout l'oxyde est dissous, quand il ne reste plus ension dans le liquide aucune particule noire d'oxyde, on 'ébullition de manière à chasser du tube DC, par un cou- vapeur d'eau, le chlore qui s'y trouve; enfin, lorsque le est échauffé jusqu'en N, de telle sorte qu'on ne puisse le la main, on l'enlève rapidement de la lessive et on arrête tion.

ransvase dans une carafe jaugée de 1 litre le contenu du B, on rince ce dernier avec de l'eau que l'on ajoute dans fe, on rince de même la partie du tube qui plongeait dans ive, puis on complète 1 litre de liqueur alcaline. Cette der- est ensuite dosée avec la liqueur arsénieuse dite normale) : le nombre des degrés chlorométriques qu'elle marque ie, on l'a dit plus haut, le nombre de centièmes de MnO^2, n suppose exister dans le minerai.

1. 2° *Par l'iodométrie* (M. Bunsen). — En dirigeant le dégagé par l'oxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, ne solution d'iodure de potassium, ce gaz met en liberté iantité équivalente d'iode, qu'on dose ensuite au moyen de sulfite de soude.

pèse une prise d'essai ($0^{gr},4$ à $0^{gr},5$) d'oxyde de manga- ulvérisé et sec. On dispose un appareil composé d'un petit F (fig. 348), dont le bouchon porte un tube ABC, coudé à aigu, et suffisamment long pour pénétrer jusque dans la d'une cornue K de 150 centimètres cubes, placée comme ue la figure; cet appareil peut d'ailleurs être remplacé par employé dans le dosage précédent (fig. 347). On introduit a cornue 50 centimètres cubes d'une solution au dixième re de potassium pur d'iodate, on ajoute de l'eau distillée, nière à remplir la panse de la cornue, et on incline celle-ci l'ayoir retournée. On place dans le petit ballon la prise i, on verse sur elle 25 ou 30 centimètres cubes d'acide ydrique concentré, on fixe immédiatement le bouchon, ajuste les diverses parties de l'appareil. On chauffe dou- t le ballon, le chlore se dégage et met en liberté de l'iode,

qui reste dissous dans l'iodure de potassium en excès; on ensuite à l'ébullition, pendant quelques minutes, pour c dans la cornue les dernières traces du chlore. Toute l'opé doit d'ailleurs être faite sans interrompre le chauffage, éviter une absorption. On agite de temps en temps la cornu de provoquer la dissolution de l'iode précipité dans l'iod excès. Quand l'oxyde de manganèse est dissous et le chlore ab on enlève le ballon et on sort le tube de la cornue. On v contenu de cette dernière dans un vase à réaction, et on e dans le même vase, par de l'eau distillée, le liquide iodu

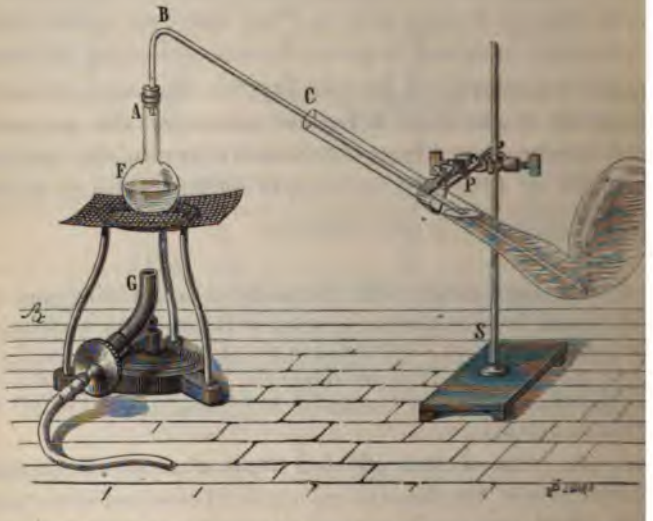


FIG. 348. — Essai d'un oxyde de manganèse par le procédé de M. Bu

mouille la cornue et l'extrémité du tube ABC. Il ne rest qu'à doser l'iode libre qui est dans la solution; on le fait au d'une liqueur titrée d'hyposulfite de soude, ainsi qu'il a plus haut (§ 1533).

Soit P le poids d'iode (I = 127) qu'elle renferme; ce poids, été mis en liberté par une quantité équivalente de chlor quelle provient elle-même d'une quantité équivalente de bi de manganèse, si l'on appelle x le poids de bioxyde (MnO^2 = contenu dans la prise d'essai, on a la relation $\frac{x}{P} = \frac{43,5}{127}$, e suite $x = P\frac{43,5}{127}$, ou $x = P \times 0,3425$.

étirant à la lampe le col du ballon F, et en le réunissant au ar un joint de caoutchouc, on évite la petite déperdi- chlore qui résulte de l'attaque du bouchon.

Acide chlorhydrique employé. — La valeur d'un bioxyde de èse ne dépend pas uniquement de la proportion de chlore qu'il four- varie encore avec la consommation d'acide qu'on doit faire pour ce chlore : c'est ainsi que, pour donner 1 équivalent de chlore, le xyde de manganèse exige 3 équivalents d'acide, tandis que le bioxyde ge que 2 équivalents :

$$Mn^2O^3 + 3HCl = 2MnCl + Cl + 3HO;$$
$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + Cl + 2HO.$$

étermine la proportion d'acide neutralisé, lors d'une préparation de ffectuée sur un poids donné de l'oxyde à essayer, et avec une quan- ide chlorhydrique mesurée, puis en dosant l'acide resté libre après la . Ce dosage ne peut se faire par les méthodes acidimétriques ordi- pour diverses raisons, et notamment à cause de la présence dans le de sels neutres rougissant le tournesol.

un réactif acidimétrique qui se prête à ce genre d'analyses et y donne ltats suffisamment exacts : c'est la dissolution ammoniacale d'oxyde re (M. Kiefer). On la prépare en ajoutant de l'ammoniaque à une solu- sulfate de cuivre jusqu'à précipitation d'abord, puis jusqu'à redisso- u précipité ; on a soin de ne pas verser plus d'ammoniaque qu'il n'est ire pour redissoudre le sel basique ; si l'on a dépassé cette limite, on se l'ammoniaque en excès par un acide dilué. Quand on verse le insi préparé dans une liqueur limpide contenant un acide libre, il s'y e d'abord sans la troubler, l'acide formant à la fois un sel de cuivre l ammoniacal, puis la saturation de l'acide libre se trouve indiquée parition d'un trouble dû à la précipitation d'un sel basique de cuivre. le réactif en déterminant quel volume il en faut verser dans un acide uelconque, l'acide oxalique excepté, pour voir apparaître le trouble ur de la neutralisation.

re part, on prend 10 centimètres cubes d'un acide chlorhydrique ré, dont la teneur a été déterminée par les méthodes acidimétriques res ; on les verse dans un petit ballon à long col, contenant une prise de l'oxyde de manganèse (1 gramme environ), que l'on ferme par un traversé d'un long tube. On chauffe doucement le ballon tenu in- e chlore se dégage. Il est nécessaire de chauffer assez à la fin de l'o- pour chasser tout le chlore, mais en évitant cependant de faire bouillir, auserait une perte importante d'acide chlorhydrique. On laisse refroi- dilue le contenu du ballon, on le filtre et on lave le résidu insoluble ; liqueurs réunies, qui sont limpides, on dose acidimétriquement resté libre, au moyen de la liqueur cuivrique ammoniacale. La diffé-

mination doit être effectuée.

Chaque équivalent d'acide permanganiqu
10 équivalents de fer (10 Fe = 280), la quantité
1 gramme de fer sera donnée par la proportio
$p = \frac{111}{280} = 0^{gr},3964$. Ce dernier poids est donc c
contenu dans les N centimètres cubes de la liqu
de fer, et $\frac{p}{N}$ est celui qui existe dans 1 centimèt
En remplaçant dans le calcul précédent l'équiva
par celui du permanganate alcalin dont il s'a
permanganate existant dans les N centimètre
dans le cas du permanganate de potasse (
$p = \frac{158}{280} = 0^{gr},5643$.

1594. 2° *Par le sulfate de fer et d'ammoni*
protoxyde de fer et d'ammoniaque ($FeO,SO^3 + A$
beaucoup moins altérable que le sulfate ferr
pur pendant un certain temps, sert quelquefo
(M. Mohr) : 196 grammes de ce sel contenant
il suffit d'en peser $\frac{196}{28} = 7$ grammes, de les di
furique au dixième, de former avec le tout 1/2 l
cette dernière comme il a été dit pour le sulfa
pureté du sel entraînera plus tard une erreur
tués avec un permanganate qu'il aura servi

1595. 3° *Par l'acide oxalique.* — Enfin le
titré au moyen de l'acide oxalique pur (§ 1338)
nique (M. Hempel) :

lécule d'acide oxalique cristallisé ($C^4H^2O^8 + 4HO = 126$) équivaut donc quivalents de fer ($4Fe = 112$), et 1 gramme de fer à $\frac{126}{112} = 1^{gr},125$.

pèse donc $1^{gr},125$ d'acide oxalique cristallisé, et on fait avec lui entimètres cubes de liqueur. On mesure 100 centimètres cubes de cette ère, on les additionne, dans un vase à précipitations chaudes, de 6 à timètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur, on chauffe vers 60°, laisse tomber le permanganate dans le mélange. La réaction commence nent; mais elle s'opère ensuite avec rapidité, et la liqueur se décolore lètement. Lorsque la couleur du permanganate tarde davantage à dis- re, on agit avec précaution et on s'arrête aussitôt qu'une seule goutte la coloration rose persistante.

xalate neutre d'ammoniaque ($C^4H^2O^8, 2AzH^3 + 2HO = 142$), sel assez et qu'on obtient facilement pur, peut remplacer l'acide oxalique libre de Saint-Gilles), puisqu'on agit en liqueur acidulée. Une molécule de ce rrespondant à $4Fe = 112$, on pèsera $\frac{142}{112} = 1^{gr},268$ d'oxalate comme quan- rrespondante à 1 gramme de fer.

L. — Étain.

96. Dosage a l'état de bioxyde. — 1° *Par traitement à de azotique.* — Cette méthode convient surtout quand l'étain ser est sous forme de métal plus ou moins allié à d'autres ux. Elle s'applique également aux composés d'étain qui ne ennent pas de chlore, le chlorure stannique étant volatil, ni bstance insoluble dans l'acide azotique dilué.

place la prise d'essai ($0^{gr},3$ à 1 gramme) dans un ballon un grand (250 centimètres cubes); s'il s'agit d'un alliage, on l'a sous forme de poudre ou de limaille fine. On verse dans le n 50 centimètres cubes d'acide azotique pur, on ferme le col n verre de montre et on abandonne le produit à lui-même. éaction est souvent très vive, mais effectuée dans un grand bal- elle n'entraîne pas de pertes; quand elle s'est calmée, on fie doucement pour la terminer. L'étain ou ses composés, és par l'acide azotique, passent à l'état d'acide métastannique. que ce dernier est d'un blanc pur, et qu'aucune réaction ne anifeste plus, on transvase dans une capsule de porcelaine le nu du ballon; on lave ce dernier avec de l'eau, ainsi que le de montre qui le fermait; on réunit dans la capsule tout le uit, liquide et solide, et on évapore au bain-marie, presque u'à siccité, pour peroxyder l'azotate de protoxyde d'étain.

On ajoute de l'eau bouillante sur le résidu, et, en lavant à l'eau chaude par décantation suivie de filtration, on isole l'acide métastannique. Lorsque les eaux de lavage ne laissent plus de résidu et ne sont plus sensiblement acides au tournesol, on recueille le précipité sur le filtre sans plis, et on le sèche. On sépare le précipité du filtre (§ 206); on incinère ce dernier dans un creuset de platine taré, ou mieux dans un petit creuset de porcelaine également taré; on arrose les cendres refroidies de quelques gouttes d'acide azotique pur, qui réoxyde l'étain ramené à l'état métallique par le charbon du filtre, on calcine de nouveau, et on laisse de nouveau refroidir; on ajoute l'acide métastannique aux cendres, et on calcine le tout, en portant la température jusqu'au rouge vif. Ce chauffage énergique est nécessaire pour chasser les dernières traces d'eau de constitution. Après refroidissement, on pèse : en défalquant le poids du creuset et celui des cendres du filtre, on a le poids p de SnO^2 fourni par la prise d'essai.

Étant donné que 1 équivalent d'étain ($Sn = 59$) donne 1 équivalent de bioxyde ($SnO^2 = 75$), le poids d'étain correspondant s'obtient en multipliant le poids trouvé par $\frac{59}{75}$ ou par 0,7866.

Lorsque la matière analysée ne contient pas d'autre matière fixe que l'étain, on se contente de traiter la prise d'essai par l'acide azotique, dans le creuset de porcelaine couvert, de chauffer pendant quelque temps au bain-marie, d'évaporer à sec et de calciner.

En présence de l'acide sulfurique, il est bon, pour éliminer celui-ci, d'ajouter à plusieurs reprises du carbonate d'ammoniaque et de calciner de nouveau, jusqu'à poids constant du creuset.

1597. 2° *Par précipitation du sulfure.* — Cette méthode s'applique toutes les fois qu'on n'a en présence aucun corps précipitable par l'hydrogène sulfuré en liqueur acide.

La prise d'essai étant en solution acidulée et étendue, on y fait passer un courant prolongé d'hydrogène sulfuré : il se forme un précipité brun jaune, suivant que l'étain est au minimum ou au maximum d'oxydation. La liqueur étant saturée de gaz, on ferme par une lame de verre le vase à précipitations chaudes dans lequel on opère, et on l'abandonne dans un lieu chaud pendant une heure. On découvre ensuite le vase, de manière à laisser l'hydrogène sulfuré en excès s'échapper dans l'air, ce réactif retenant en solution des traces de bisulfure d'étain. Ce dernier corps se dépose difficilement et passe fréquemment à travers les filtres de papier. En ajoutant de l'ammoniaque et un peu d'acide acétique, tant au mélange qu'à l'

est d'ordinaire sans inconvénient, on rend plus facile la sépa-
cipité. On lave ce dernier par décantation suivie de filtration
ans plis, on recueille le précipité sur le filtre, puis on le sèche.
ıcinéré à part, dans un creuset de porcelaine taré, en traitant
ar l'acide azotique (§ 206); on ajoute ensuite le sulfure, que
abord dans le creuset fermé, pour éviter les projections qui se
quemment, puis on incinère au rouge sombre, jusqu'à ce qu'il
lus de gaz sulfureux. Quand on n'a plus à craindre la volatili-
ure, celui-ci étant oxydé, on chauffe fortement, et comme il s'est
d'acide sulfurique, on calcine, à plusieurs reprises et jusqu'à
du creuset, le produit additionné de carbonate d'ammoniaque
u est formé de SnO^2 pur ; on défalque de son poids celui des
re.

M. — Antimoine.

ÉE A L'ÉTAT D'ANTIMONIATE D'OXYDE D'ANTIMOINE. — On com-
ler l'antimoine des corps qui l'accompagnent, en le précipi-
ıe de sulfure. La liqueur, qui contient la prise d'essai, étant
cide chlorhydrique, est additionnée d'un peu d'acide tartrique,
- toute précipitation par l'eau, puis diluée. On opère dans un
ıtions chaudes, à ouverture étroite. On fait passer dans le
à saturation, un courant de gaz sulfhydrique. L'antimoine se
me de sulfure rouge orangé. On abandonne pendant une
ndroit chaud, on chasse l'hydrogène sulfuré en excès par un
arbonique, en se servant du même tube adducteur qui a été
mener l'hydrogène sulfuré. Si cela ne présente d'ailleurs
nt, il est préférable d'opérer la précipitation à chaud, le pré-
t alors plus dense et plus facile à laver. On lave ensuite le
tation suivie de filtration sur un filtre sans plis, préalable-
é; on se sert, comme liquide de lavage, d'eau distillée
ène sulfuré; on recueille le précipité sur le filtre, puis on
pèse avec le filtre qui le contient : soit P son poids, déduc-
re du filtre.

timoine ainsi précipité renferme des quantités de soufre
onnaître sa teneur en antimoine, on le change en antimo-
timoine. On le détache grossièrement du filtre, en le faisant
reuset de porcelaine taré, puis on pèse ce dernier, ce qui
oids *p* de la partie du sulfure sur laquelle on opérera la
n verse dans le creuset de l'acide azotique fumant (D = 1,5),
ns résidu et dépourvu de chlore; on en emploie un poids
x fois celui du sulfure traité, on couvre le creuset et on le
narie. L'acide de concentration ordinaire, bouillant au-des-
fusion du soufre, ne conviendrait pas : il se forme avec lui
soufre fondu, qu'on n'attaque plus ensuite que très diffici-
l'évapore, et en même temps le soufre mis en liberté se
de. Il reste finalement une masse blanche, que l'on des-

1599. Séparation de l'étain et de l'antimoi
connu sous le nom de *métal anglais*, peut servi
Cet alliage étant réduit en limaille, on en pèse
dans un ballon par de l'acide chlorhydrique pu
on projette de temps en temps dans le mélange q
de potasse, qui donnent du chlore et facilitent a
taux alliés se changent tous deux en chlorures.
d'acide tartrique pour empêcher la précipitatio
puis on dilue jusqu'à former 200 centimètres
deux parties égales.

Dans une des portions de la solution, on int
métal précipite à la fois l'étain et l'antimoine.
cesse de se produire, on décante le liquide sur
taré, on détache par frottement dans l'eau la mou
zinc, on lave le précipité à l'eau distillée, addi
d'acide chlorhydrique, on le recueille sur le filtre
d'alcool, on le sèche à 100° et on le pèse. Le poi
du filtre, donne le poids des deux métaux exista

Dans la seconde moitié de la solution, après
chlorhydrique, on plonge une lame d'étain et o
d'étain dissous est ramené au minimum de ch
moine se dépose sous la forme d'une poudre noi
se former, on décante la liqueur sur un filtre séc
place par de l'eau additionnée de quelques gout
détache l'antimoine pulvérulent en frottant la l
acidulée, on le rassemble sur le filtre, on le lav
100° avec le filtre et on pèse. Défalcation faite d
de l'antimoine contenu dans moitié de la prise d

Comme contrôle, on sépare grossièrement du

N. — Bismuth.

600. Dosage a l'état d'oxyde. — Le métal étant en dissolution nitrique, ouillée de tout autre acide, on étend la liqueur d'eau, ce qui produit ou un précipité, et on y verse du carbonate d'ammoniaque en léger excès. hauffe le mélange au bain-marie bouillant, pendant quelque temps, pour er la précipitation du carbonate de bismuth basique, pour changer en car- te le sous-azotate qui a pu se former, et pour agglomérer le précipité de m ate. On décante le liquide, après dépôt, sur un filtre sans plis, on lave le pi té par décantation suivie de filtration, on le recueille sur le filtre et on — Après séparation du précipité et du filtre, on incinère ce dernier dans re uset de porcelaine taré, on imbibe les cendres d'une goutte d'acide ni ue, pour réoxyder le métal qui a pu se réduire, et on calcine de : au; on ajoute le carbonate dans le creuset et on le chauffe jusqu'à a de l'oxyde qu'il donne en se décomposant. Après refroidissement, on et on retranche du résultat le poids des cendres du filtre.

Poids de l'oxyde de bismuth trouvé ($BiO^3 = 234$), multiplié par le rapport = 0,8974, donne le poids du bismuth (Bi = 210) contenu dans la prise ai.

601. Dosage a l'état de sulfure. — En présence des terres alcalines s acides autres que l'acide azotique, le bismuth doit être précipité en li- ar acide sous forme de sulfure. On dilue la liqueur, en l'acidulant suffisam- t par l'acide acétique pour qu'elle reste limpide. On y fait passer du gaz hydrique jusqu'à saturation complète ; le sulfure noir de bismuth qui s'est né, se dépose alors aisément. On le lave, par décantation suivie de filtra- , avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. On introduit le filtre égoutté s un matras, on verse sur lui de l'acide azotique pur, étendu de son ume d'eau, et on chauffe doucement, jusqu'à dissolution complète du pré- ité. On étend d'eau, et on dose le bismuth dans la liqueur sous forme xyde (§ 1600).

1602. Essai d'un sous-azotate de bismuth. — La présence es substances étrangères dans le sous-azotate de bismuth se connaît par les méthodes ordinaires d'analyse qualitative, ais la proportion de l'oxyde de bismuth et de l'acide azotique i s'y trouvent doit souvent être déterminée.

Dans un sous-azotate de bismuth pur de matières étrangères, la cination d'un poids donné du produit à analyser donne de xyde de bismuth (§ 1600), que l'on pèse. On détermine ainsi teneur en bismuth, mais on n'obtient aucun renseignement

sur la quantité de l'acide azotique éliminé avec l'eau, le gaz carbonique, etc.

Un dosage acidimétrique indirect permet de doser l'acide azotique (M. E. Baudrimont).

On pèse 1 gramme de sous-azotate pulvérisé, on l'introduit dans un matras de 100 centimètres cubes environ, avec 20 centimètres cubes de solution titrée de soude ou de potasse, et 30 centimètres cubes d'eau distillée, puis on fait bouillir pendant dix minutes. Il se fait de l'oxyde de bismuth et de l'azotate de soude; la quantité de soude doit avoir été prise suffisante pour que le mélange reste alcalin. On laisse refroidir, on transvase la totalité du produit dans un vase jaugé de 100 centimètres cubes, on complète ce volume avec de l'eau, et on mélange en agitant. On filtre. On prélève, au moyen d'une pipette jaugée, 50 centimètres cubes de la liqueur obtenue, et on dose, avec un acide sulfurique titré, la quantité de soude restée libre (§ 1496).

Soit P le poids d'acide sulfurique (SO^3,HO) contenu dans 1 centimètre cube de l'acide titré employé, N le volume de cet acide qui sature 10 centimètres cubes de solution alcaline titrée, et n le volume du même acide qui a saturé les 50 centimètres cubes de liquide, lors du dosage alcalimétrique final. Les 50 centimètres cubes de solution contenaient 10 centimètres cubes de liqueur alcaline, en partie saturée par l'acide azotique d'une moitié de la prise d'essai, c'est-à-dire par l'acide azotique de $0^{gr},50$ de matière. Le volume $N - n$ d'acide sulfurique titré contient donc en acide sulfurique l'équivalent de l'acide azotique à doser. Or, dans $N - n$ centimètres cubes de liqueur acide, il y a $P(N - n)$ d'acide sulfurique (SO^3, HO = 49), et le poids équivalent x d'acide azotique (AzO^5,HO = 63) est $x = P(N - n)\frac{63}{49} = P(N - n) \times 1{,}2857$, car on a $\frac{x}{P(N-n)} = \frac{63}{49}$. En multipliant x, qui correspond à la moitié de la prise d'essai, par 2, on a le poids d'acide (AzO^5,HO) renfermé dans 1 gramme du sous-azotate analysé.

O. — Plomb.

1603. Dosage a l'état de sulfate. — Le sulfate de plomb est notablement soluble dans l'eau, mais il est insoluble dans

l'eau chargée d'alcool. On profite de cette propriété pour l'isoler dans les mélanges qui ne renferment pas de bases terreuses.

On opère le dosage en mettant la prise d'essai en solution peu étendue. La liqueur étant dans un vase à précipiter, on l'additionne d'acide sulfurique pur, en léger excès : il se sépare du sulfate de plomb. On ajoute au mélange 2 fois son volume d'alcool fort, on agite, on laisse reposer quelques heures dans le vase couvert, puis on lave le précipité par décantation suivie de filtration (§ 374) avec de l'alcool à 50 centièmes, et on le recueille sur le filtre. Après dessiccation, on isole le précipité du filtre (§ 206), on incinère ce dernier dans un creuset de porcelaine taré, on arrose les cendres de quelques gouttes d'un mélange dilué d'acide azotique et d'acide sulfurique, lequel change de nouveau en sulfate le sel de plomb réduit par la matière organique du filtre, on dessèche et on calcine une seconde fois. On ajoute ensuite le sulfate de plomb dans le creuset; on porte celui-ci au rouge, et on le pèse après refroidissement à l'abri de l'air.

Soit P le poids du sulfate de plomb obtenu, déduction faite des cendres du filtre. Le sulfate de plomb ($SO^3, PbO = 151,5$), contenant 1 équivalent de plomb ($Pb = 103,5$), en multipliant P par le rapport $\frac{103,5}{151,5} = 0,6832$, on aura le poids du plomb contenu dans la prise d'essai.

Lorsque l'alcool détermine la précipitation de matières autres que le sulfate de plomb, on précipite le sulfate de la même manière dans une liqueur plus fortement chargée d'acide sulfurique; après dépôt, on lave le précipité avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique, et on élimine enfin cette dernière par de l'alcool à 50 centièmes.

Quand il s'agit d'un sel de plomb à acide minéral volatil ou à acide organique, mais ne renfermant pas d'autres substances fixes, on supprime la précipitation. On introduit la prise d'essai ($0^{gr},5$ environ) dans un petit creuset de porcelaine taré, on l'imbibe d'acide sulfurique pur et concentré, on ferme le creuset, puis on le chauffe très doucement jusqu'à expulsion de la totalité de l'acide en excès : les matières organiques se détruisent ainsi en donnant des gaz sulfureux et carbonique, les acides minéraux sont volatilisés. On porte au rouge le creuset et on le pèse après refroidissement. Le sulfate de plomb doit être blanc; sinon, on

le mouille de nouveau d'acide sulfurique et on recommence le traitement.

1604. Dosage a l'état de plomb métallique. — Cette méthode s'applique surtout à l'essai approché des *galènes*.

On pulvérise finement un échantillon moyen de la galène à analyser, et on en pèse 20 grammes. On les mélange intimement avec 20 grammes de carbonate de soude sec, 10 grammes de carbonate de potasse sec et 3 grammes de tartre brut pulvérisé : ce dernier réactif fournira par calcination un supplément de carbonate de potasse et aussi du charbon, qui agira comme réducteur.

Un creuset étant porté au rouge dans un fourneau à charbon bien allumé, on y introduit, en se servant d'une main en cuivre, la totalité du mélange ; on saupoudre la masse d'un peu de borax pour la garantir de l'action de l'air, on place le couvercle du creuset et on continue à chauffer jusqu'au rouge vif. La masse atteint bientôt la température rouge et fond : on l'agite alors avec une tige de fer, qu'on laisse séjourner pendant trois quarts d'heure environ dans le mélange. Le fer réduit le sulfure de plomb, formé du sulfure de fer, qui reste dans la scorie, et du plomb métallique, qui se rassemble au fond du creuset. On enlève la tige de fer après une dernière agitation, on donne au creuset quelques chocs qui favorisent la séparation du métal, on le sort du feu et on le laisse refroidir. En le brisant ensuite, on isole mécaniquement le culot de plomb réduit ; on enlève, par des lavages à l'acide chlorhydrique dilué, les dernières traces de scorie qui le souillent, on le lave à l'eau, on l'essuie, on le sèche et on le pèse.

En réalité, une partie du plomb échappe à la réaction et la proportion de plomb perdue est d'autant plus grande que le minerai est moins riche. La galène pure ne donne ainsi que 84 pour 100 de plomb environ, avec une perte qui atteint 3 centièmes.

1605. Dosage électrolytique. — Lorsqu'on électrolyse une solution d'azotate de plomb suffisamment chargée d'acide azotique, ce métal se dépose tout entier au pôle positif sous forme de bioxyde (M. Riche). On opère au moyen des appareils et avec les précautions générales indiquées à propos du dosage électrolytique du cuivre (§ 1607).

Un élément de pile Bunsen ou Leclanché suffit pour effectuer le dépôt.

Lorsque le plomb est le seul métal existant dans la dissolution du corps à analyser, on place cette dissolution, additionnée de 2 centimètres cubes d'acide azotique, dans le vase de platine formant électrode négative, et on y plonge

comme électrode positive, le creuset de platine percé de l'appareil de M. Riche (fig. 350, § 1607), après l'avoir taré exactement. L'expérience peut se faire à froid, mais entre 60° et 90° on est plus certain d'éviter tout dépôt de plomb métallique; elle dure quelques heures. Tant que la quantité de plomb à précipiter n'est pas très considérable, le dépôt de son oxyde est très adhérent; il l'est d'autant plus que la surface métallique à laquelle il se fixe est plus développée. Au delà de 3 à 4 centigrammes, il est avantageux de prendre comme électrode positive une toile de platine roulée sur elle-même (fig. 349) qui présente une surface plus considérable (M. Millot).

Un point important est de ne pas laisser le bioxyde de plomb en contact avec la liqueur, alors que le courant est interrompu : quand on a constaté que le liquide ne tient plus de plomb en dissolution et que l'électrolyse est terminée, sans interrompre la communication avec la pile, on enlève le liquide avec un siphon, on le remplace par de l'eau pure, qu'on enlève de même; après quelques lavages de ce genre, qui ont entraîné la liqueur acide, on détache l'électrode positive, on la lave complètement à l'eau, on la sèche à l'étuve à 110°, puis on la pèse.

Le poids du bioxyde de plomb obtenu ($PbO^2 = 119,5$), multiplié par le rapport $\frac{103,5}{119,5} = 0,8661$, donne le poids du plomb ($Pb = 103,5$) contenu dans la prise d'essai.

Quand la liqueur contient des métaux autres que le plomb, ils restent dans la liqueur, lorsque celle-ci est suffisamment chargée d'acide, ou bien ils se déposent au pôle négatif, ce qui ne trouble pas le dosage du plomb. Une exception est à faire cependant pour le manganèse, qui se dépose partiellement à l'état d'oxyde, en même temps que l'oxyde de plomb.

FIG. 349. Électrode en toile de platine

1606. SÉPARATION DU PLOMB ET DE L'ÉTAIN. — L'analyse de la *soudure des plombiers* ou celle de la *poterie d'étain*, sont des exemples d'analyse comportant cette séparation.

On divise l'alliage en petits fragments, et on fait une prise d'essai pesant de 1 gramme à $1^{gr},50$. On attaque le métal par l'acide azotique pur, dans un ballon ou dans un vase à précipitations chaudes, en chauffant d'abord doucement jusqu'à disparition de toute trace d'alliage; on opère ensuite comme il a été dit pour le dosage de l'étain à l'état de bioxyde (§ 1596). Le plomb passe dans les liqueurs sous forme d'azotate. On recueille avec soin ces liqueurs et on y dose le plomb à l'état de sulfate (§ 1603).

P. — Cuivre.

1607. Dosage par électrolyse. — Cette méthode, indiquée d'abord
M. Lecoq de Boisbaudran, est devenue l'une des plus exactes et des plus
pides depuis les travaux de divers chimistes, et notamment de M. Riche.
L'appareil suivant (fig. 350), qui convient d'ailleurs pour tous les dosa

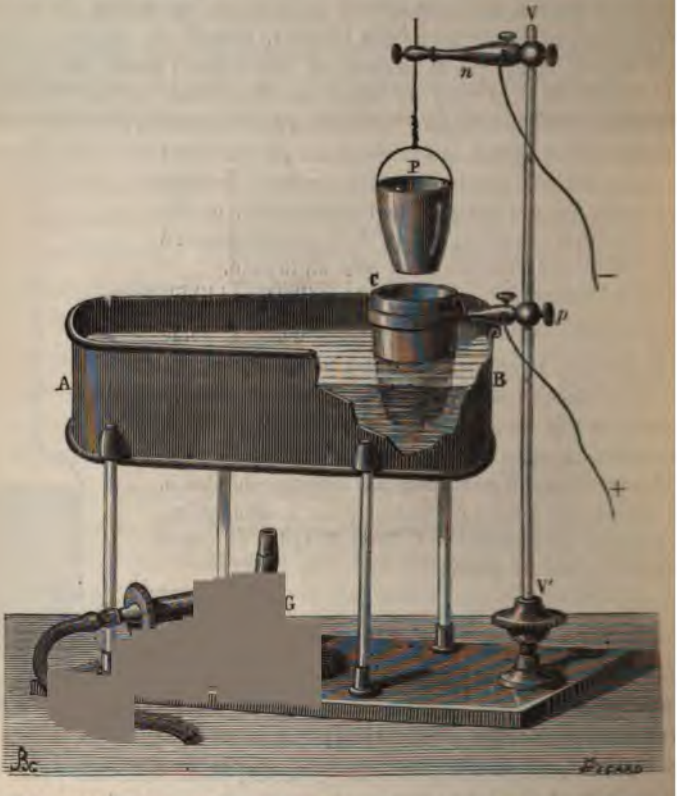


Fig. 350. — Appareil de M. Riche pour les dosages électrolytiques.

électrolytiques, permet de la mettre en pratique dans des conditions
avantageuses. Il consiste en un creuset de platine C, supporté par une p
métallique *p*, portant une borne avec vis de pression, servant à mettre
communication, par un fil de cuivre, la pince métallique, et par suite
creuset, avec le pôle positif d'une pile. La pince *p* est d'ailleurs mobile
une tige isolante en verre VV', sur laquelle on la fixe à une hauteur qu
conque. Une seconde pince métallique *n*, analogue à la première, mob
sur la même tige de verre, et reliée par un fil de cuivre au pôle négatif

ıpporte l'électrode négative : celle-ci consiste en une sorte de
e platine P, dépourvu de fond et percé de fentes sur les côtés; sa
et sa forme sont telles, que lorsqu'on l'introduit dans le creuset C,
surfaces métalliques sont séparées par un espace de 2 à 4 milli-
e creuset C contiendra la solution à électrolyser. Afin d'opérer à
une température autre que la température ambiante, le creuset C
plongé jusqu'à une certaine hauteur dans un bain-marie métal-
contenant de l'eau, dont on maintient la température constante au
ın brûleur à gaz G, convenablement réglé. Le sens du courant peut
être renversé suivant les besoins de l'analyse.

t de cet appareil, on place la solution à électrolyser dans un creu-
e capsule de platine *c* (fig. 351), que l'on pose sur une lame de
tal, reliée par un fil métallique au pôle négatif de la pile; cette

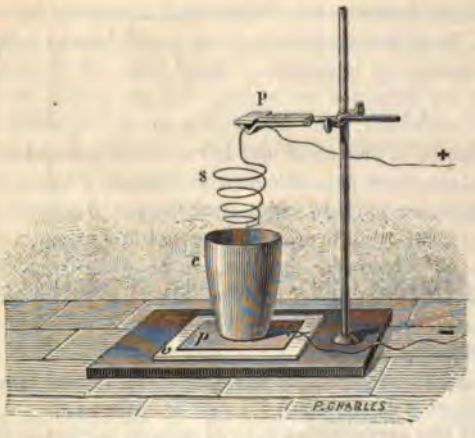


Fig. 351. — Dosage électrolytique du cuivre.

ıse elle-même sur une feuille de verre *v* qui l'isole. Une disposition
node consiste à déposer le creuset sur une soucoupe garnie d'une
ince de mercure, dans laquelle plonge un fil de platine qui termine
teur négatif de la pile. Comme électrode positive, on prend un fil
roulé en spirale *s*, que l'on maintient par un support à pince ordi-
a plaque isolante est inutile si le support n'est pas en métal. S'il est
ıble d'opérer à chaud, tout le dispositif peut être installé dans une
empérature réglée, dont la paroi est traversée par les conducteurs
s isolés.

ge du cuivre se fait bien en liqueur nitrique, mais mieux encore
r sulfurique. La présence de l'acide chlorhydrique et des chlo-
ıs le liquide à électrolyser, doit être évitée : les solutions préparées
ı régale ou avec l'acide chlorhydrique, sont additionnées d'un
s d'acide sulfurique, puis évaporées à siccité, ce qui élimine l'acide
ique ; on reprend le résidu par l'eau et on opère sur la liqueur

obtenue. L'électrolyse pouvant se faire convenablement en solution niacale et l'acide chlorhydrique ne gênant pas dans ces conditions, se contenter de sursaturer la liqueur par l'ammoniaque, de façon à soudre l'oxyde de cuivre précipité, et de l'électrolyser ensuite.

L'électrolyse se fait bien à la température ordinaire, mais entre 90° le dépôt de cuivre est plus homogène et plus adhérent; il se aussi plus rapidement à cette température, les dernières traces de cuiv paraissant de la liqueur en quelques heures.

Quand la solution à doser ne renferme pas d'autre métal que le cuiv la concentre jusqu'à ce qu'elle puisse tenir dans le creuset, on la dans celui-ci, en ajoutant les eaux de lavage du vase qui la conten plonge dans le liquide la seconde électrode et on met dans le circuit u élément Bunsen. Dans l'appareil de M. Riche (fig. 350), le cône percé fo l'électrode négative, c'est sur lui que se fait le dépôt de métal; dans l'ap simple (fig. 351), le cuivre se fixe à l'intérieur du vase *c*, qui constitue trode négative. En 12 heures à froid, et en 2 ou 3 heures à chaud, la t du cuivre est séparée, et le liquide, d'abord bleu, est décoloré. On s que l'opération est terminée en mélangeant une goutte de la liqueu une capsule de porcelaine, avec une goutte de ferrocyanure de potas aucune coloration ne se produit si tout le cuivre est précipité. On enlève le cône sans interrompre préalablement le courant, et on le plonge su dans de l'eau pure, ou bien, le dépôt étant fait sur le creuset *c* lui-mêm vide rapidement celui-ci en le soumettant aussitôt à un courant d'eau. lavage complet de l'électrode négative, on la sèche vers 50° ou 60° le cuivre qu'elle supporte, et on la pèse. Si elle avait été pesée antéri ment, l'accroissement de poids subi représente le poids du cuivre co dans la prise d'essai.

Un traitement à l'acide azotique pur enlève rapidement le cuivre de l trode de platine, et la rend propre à servir de nouveau.

Le fer apporte une perturbation dans ce dosage, surtout quand on opè liqueur nitrique, le cuivre se déposant alors chargé d'oxyde de fer. O oxyde le fer en faisant bouillir la solution chargée d'acide nitrique, puis sépare en ajoutant de l'ammoniaque en grand excès, qui le précipite à d'oxyde et redissout le cuivre. On peut électrolyser la liqueur ammo tenant l'oxyde de fer en suspension : ce dernier ne gêne pas, si le cá platine forme le pôle négatif. Avec l'appareil simple (fig. 351), on élim fer par filtration et lavage.

L'argent se déposant avec le cuivre, on doit le précipiter préalab par l'acide chlorhydrique; on filtre, on sursature la liqueur par l'a niaque, et on l'électrolyse.

1608. Dosage a l'état de protosulfure (Berzelius). matière étant de préférence en solution sulfurique ou c drique, et ne contenant pas d'acide azotique libre ou n'en nant tout au plus qu'un très léger excès, on dirige dans la un courant de gaz sulfhydrique. En présence de l'acide az

se contente de tiédir la liqueur; en son absence, on porte e-ci jusqu'à l'ébullition, le sulfure de cuivre qui se forme à ud étant plus dense et plus facile à laver. La saturation obtenue, a liqueur conservant une forte odeur d'hydrogène sulfuré, ès un quart d'heure de repos dans le vase fermé, on décante quide sur un filtre sans plis et on lave rapidement le sulfure cuivre avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. La pré- ce de ce dernier réactif dans l'eau de lavage est indispensable; maintient à l'état de sulfure le précipité qui tend fortement oxyder à l'air en se changeant en sulfate. On recueille la lité du sulfure sur le filtre et on sèche ce dernier. Après ir séparé le sulfure de cuivre du filtre, on incinère celui-ci s un creuset de porcelaine taré, on verse le sulfure sur les dres, on ajoute un fragment de soufre en canon, vérifié com- tible sans résidu, on couvre le creuset et on le chauffe, en ant progressivement la température jusqu'au rouge. Après oidissement, on ajoute un nouveau morceau de soufre et chauffe comme précédemment. Il est bon de terminer en uffant au rouge vif dans la flamme du chalumeau. Le soufre ge en protosulfure Cu^2S le sulfate de cuivre qui a pu se er par oxydation. On pèse après refroidissement à l'abri de midité.

ien qu'on opère en vase clos, il est impossible d'éviter l'intro- tion d'un peu d'air dans le creuset; cet air oxyde le protosul- de cuivre en donnant le composé Cu^2S,CuO. Mais comme la eur en cuivre du protosulfure et de l'oxyde est la même, cela it pas sur le résultat. Il est plus exact cependant de fermer le set, durant la calcination, par un couvercle de porcelaine que erse un tube de même matière, pénétrant dans le creuset, et aire passer sur le sulfure en calcination un courant d'hydro- e sulfuré.

e poids du protosulfure trouvé ($Cu^2S = 79,5$), multiplié par apport $\frac{63,5}{79,5} = 0,7987$, donne le poids du cuivre ($2Cu = 63,5$) tenu dans la prise d'essai.

1609. Dosage a l'état d'oxyde. — La dissolution de la prise d'essai étant ée et placée dans une capsule de porcelaine, on la chauffe vers la tem- ature de l'ébullition, et on y ajoute de la potasse ou de la soude étendues, t qu'il se fait un précipité. On maintient la même tempé rature pendant

quelque temps. L'hydrate d'oxyde de cuivre se change en oxyde noir et anhydre. On laisse déposer, on décante le liquide sur un filtre sans plis, on lave le précipité à l'eau bouillante, par décantation suivie de filtration, et on le rassemble sur le filtre. On dessèche ce dernier et on l'introduit avec son contenu dans un creuset de platine taré, que l'on tient découvert et que l'on chauffe au rouge sombre. La présence de l'oxyde de cuivre rend facile et rapide l'incinération du filtre. On termine en maintenant la masse au rouge, après avoir établi un courant d'air dans le creuset, pour réoxyder complétement l'oxyde qui a pu se réduire, et pour éviter l'action réductrice des gaz du foyer (§ 204). Il est important de ne pas atteindre le rouge vif : l'oxyde de cuivre se décomposerait en donnant de l'oxydule. On pèse après refroidissement dans un vase à dessécher.

Le poids d'oxyde de cuivre obtenu ($CuO = 39,75$), multiplié par le rapport $\frac{31,75}{39,75} = 0,7987$, donne le poids du cuivre ($Cu = 31,75$) contenu dans la prise d'essai.

1610. Dosage a l'état de sulfocyanate (Rivot). — Ce procédé est fondé sur l'insolubilité du sulfocyanate cuivreux, les autres sulfocyanates métalliques étant le plus souvent solubles dans les liqueurs acides. Il convient dans l'analyse de certains alliages.

L'opération doit se faire en dehors de l'intervention des agents oxydants en général, et de l'acide azotique en particulier. Si ce dernier existe dans la matière à analyser, on l'élimine par évaporation à sec du produit arrosé d'acide chlorhydrique, et en répétant deux fois le traitement. On met la prise d'essai en solution chlorhydrique. On ajoute à la dissolution placée dans un matras, soit de l'acide phosphoreux, soit de l'acide sulfureux, ou, ce qui est sensiblement la même chose, du bisulfite de soude que l'acide chlorhydrique en excès décompose. Quand, après avoir abandonné pendant quelque temps le mélange dans le matras bouché, il s'est décoloré, le cuivre est réduit au minimum. On verse en léger excès dans la liqueur une dissolution de sulfocyanate de potasse, qui précipite le cuivre sous la forme d'une poudre blanche de composition $Cu^2C^2AzS^2$. On lave à l'eau le précipité, par décantation suivie de filtration, et on le recueille sur un filtre sans plis, préalablement séché à 100° et taré. Après dessiccation, on pèse le filtre et son contenu : en diminuant le poids trouvé de la tare du filtre, on a le poids du sulfocyanate ($Cu^2C^2AzS^2 = 121,5$). En multipliant ce dernier par le rapport $\frac{63,5}{121,5} = 0,5226$, on a le poids de cuivre ($2\,Cu = 63,5$) contenu dans la prise d'essai.

On contrôle ce résultat en séparant le précipité du filtre, incinéré

nt ce dernier dans un creuset de porcelaine taré, versant le ocyanate cuivreux sur les cendres, ajoutant un fragment de re pur, et calcinant comme il a été dit pour le dosage du cuivre tat de sulfure (§ 1608) : le sulfocyanate se change en sulfure, t on détermine le poids.

611. Dosage volumétrique par les sulfures alcalins ouze). — Cette méthode est fondée : 1° sur la solubilité de yde de cuivre dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme une ition bleue ; 2° sur la précipitation de la solution précédente les sulfures alcalins; 3° sur la décoloration qui résulte de te précipitation dès qu'elle est complète.

On obtient une solution de monosulfure de sodium de concention convenable, en dissolvant dans l'eau 30 grammes environ ce sel cristallisé et complétant 1 litre de liqueur. A cause de ltérabilité du sulfure alcalin par l'oxygène de l'air, le titre act de cette liqueur doit être déterminé au moment de faire ec elle un dosage; on prépare, dans ce but, une solution titrée cuivre. On pèse avec précision 10 grammes de cuivre bien r, provenant de l'électrolyse d'un sel de cuivre déjà pur, on dissout dans de l'acide azotique pur, en opérant dans un llon un peu grand pour éviter toute projection, on sursature dissolution par l'ammoniaque et on complète le volume de itre au moyen d'un mélange à parties égales d'eau et d'ammoque. On peut encore dissoudre dans l'eau la quantité de sulfate cuivre cristallisé bien pur qui contient 10 grammes de cuivre, 1gr,39, 356, et compléter 1 litre de liqueur avec le mélange mmoniaque et d'eau. On mesure 20 centimètres cubes de ueur cuivrique titrée, on les place dans un ballon de verre nc ou dans un vase à précipitations chaudes, on les dilue avec l'eau pour faire 250 centimètres cubes environ, on chauffe s 70°; on verse, à l'aide d'une burette, la solution de sulfure ns le sel de cuivre ammoniacal. Entre 60° et 80°, il se précipite oxysulfure de cuivre 5 CuS+CuO, qui s'isole très facilent; de 80° à 100°, le composé qui se sépare est plus riche en gène, tandis que la liqueur retient du cuivre réduit à l'état protoxyde, lequel ne donne pas de coloration avec l'ammoque, ce qui fausse l'essai. On continue donc vers 70° l'addin du sulfure, jusqu'à ce que la liqueur, éclaircie par le dépôt

du précipité, soit décolorée; le phénomène est assez tranché, à cause de la coloration intense produite par un poids de cuivre très faible. Toutefois, les variations de composition du précipité rendent délicate l'application de cette méthode : si l'on chauffe trop, la liqueur incolore reste, comme on vient de le dire, chargée de protoxyde de cuivre, et, quand on continue à y verser du sulfure de sodium, elle donne un précipité brun de protosulfure de cuivre; l'apparition de ce dernier montre que l'essai est mauvais et doit être recommencé. En répétant les opérations, on détermine avec exactitude le volume V de monosulfure alcalin qui correspond à 20 centimètres cubes de solution cuivrique, c'est-à-dire à $0^{gr},2$ de cuivre, et on en conclut le poids de cuivre p que précipite 1 centimètre cube de la liqueur sulfhydrique à titrer. Ce poids est $p = \frac{0,2}{V}$, car on a la proportion $\frac{p}{1} = \frac{0,2}{V}$.

Ceci fait, pour pratiquer un dosage de cuivre, il suffit de dissoudre dans l'acide azotique la prise d'essai, qui ne doit pas contenir d'autre corps précipitable par les sulfures solubles; on sursature par un grand excès d'ammoniaque et on pratique le dosage de la même manière que le titrage. Si N est le nombre de centimètres cubes de solution de sulfure nécessaire, Np ou $\frac{N}{V}$ est le poids du cuivre contenu dans la prise d'essai.

Les difficultés signalées plus haut, relativement à la reconnaissance exacte du terme de la réaction, font qu'on préfère souvent opérer de la manière suivante : on chauffe seulement à 35° ou 40°, on place la solution ammoniacale de cuivre dans un flacon bouché en verre, de 1/2 litre, on la dilue à 250 centimètres cubes environ, avec de l'eau bouillie et refroidie, et, sans s'inquiéter de la coloration de la liqueur, on ajoute du sulfure jusqu'à ce que ce réactif cesse de former un précipité dans le liquide clair. En bouchant le flacon et en le secouant fortement, le sulfure de cuivre se rassemble à la manière du chlorure d'argent et il se dépose ensuite avec facilité; la liqueur devenue limpide, laisse voir nettement si une goutte ajoutée en plus produit ou non un trouble; il est dès lors facile de reconnaître à une goutte près le terme de la réaction. En présence d'un excès de sulfure, la liqueur devient opaline et verdâtre; de plus le dépôt cesse de se faire nettement.

1612. Analyse d'un laiton. — 1° *Par le sulfocyanate de cuivre et le sulfure de zinc.* — On dissout 1 gramme de laiton dans l'acide azotique, en opérant avec précaution dans une capsule de porcelaine un peu grande, pour éviter les pertes par projections. On évapore la solution à siccité, on arrose le résidu d'acide chlorhydrique, on évapore de nouveau pour chasser l'acide azotique; on recommence une seconde fois le même traitement à l'acide chlorhydrique, avec évaporation, pour atteindre plus sûrement le but proposé, on filtre la solution, on lave le léger résidu insoluble qu'elle contient et, sur tous les liquides réunis, on dose le cuivre par le sulfocyanate de potasse (§ 1610). On ajoute à la solution filtrée les eaux de lavage du sulfocyanate de cuivre, on additionne le tout d'eau de chlore, afin de peroxyder le fer qui s'y trouve, et on ajoute à la liquéur un excès d'ammoniaque; celle-ci précipite le fer et le plomb à l'état d'oxydes, mais dissout le zinc en dissolution. On filtre, on lave les oxydes précipités, on réunit tous les liquides chargés de zinc, et on les additionne de sulfhydrate d'ammoniaque. Ce réactif précipite la totalité du zinc sous forme de sulfure, que l'on lave, que l'on recueille et que l'on traite comme il a été dit pour connaître le poids de cuivre correspondant (§ 1574).

1613. 2° *Par électrolyse* (M. Riche). — On dissout 1 gramme d'alliage dans l'acide azotique; on évapore à sec pour chasser l'acide en excès, on reprend par l'eau et on électrolyse le liquide avec 1 élément Bunsen, vers 70° comme à froid (§ 1607). Le cuivre se sépare seul au pôle négatif; on le lave, on le sèche et on le pèse.

Si le laiton est plombeux, le plomb se dépose simultanément au pôle positif, c'est-à-dire dans le creuset, sous forme de bioxyde; pour le doser, renverse le sens du courant, on fait de la capsule le pôle négatif, on acidule un peu plus fortement la liqueur par l'acide azotique, pour empêcher le dépôt du fer, et on fait agir le courant (§ 1605); le bioxyde de plomb est lavé et pesé comme il a été dit.

La liqueur restante, réunie aux eaux de lavage, est peroxydée par un peu d'eau de chlore, et additionnée d'un grand excès d'ammoniaque, qui précipite le sesquioxyde de fer hydraté, mais retient l'oxyde de zinc en dissolution. On lave et on pèse l'oxyde ferrique à la manière ordinaire (§ 1578); on recueille tous les liquides et on les évapore à siccité dans une capsule de porcelaine; on arrose le résidu d'acide sulfurique, on chauffe pour éliminer l'acide azotique, on reprend par un peu d'eau et on dose le zinc dans la liqueur par électrolyse, suivant la méthode indiquée plus haut (§ 1575).

1614. Analyse d'un bronze. — 1° *Par précipitation.* — On fait une prise d'essai de 1 gramme environ, le bronze étant pris sous forme de limaille fine, on l'attaque par l'acide azotique pur, qui transforme en azotates le cuivre, le plomb, le zinc, ainsi que le fer, et qui change l'étain en acide métastannique. On opère comme il a été dit pour le dosage de l'étain sous forme de bioxyde (§ 1595); on connaît ainsi le poids d'*étain* contenu dans l'alliage et on recueille toutes les liqueurs qui contiennent les autres métaux.

Dans ces liqueurs concentrées, on ajoute de l'acide sulfurique, qui précipite le plomb sous forme de sulfate. On traite le sulfate de plomb comme il a été dit au dosage du plomb à l'état de sulfate (§ 1603), et on sait alors le poids de *plomb* contenu dans la prise d'essai.

Toutes les liqueurs provenant du traitement précédent sont évaporées, et soumises à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à saturation : le zinc et le fer restent dans la liqueur, tandis que le cuivre est précipité à l'état de sulfure. On recueille et on traite ce dernier comme il convient (§ 1607) pour connaître le poids du *cuivre* cherché.

On évapore la solution séparée du sulfure de cuivre, réunie aux eaux de lavage, on acidule par l'acide chlorhydrique la liqueur concentrée, on la chauffe et on y projette quelques cristaux de chlorate de potasse, afin de peroxyder le fer que l'hydrogène sulfuré avait réduit. On ajoute au mélange de l'ammoniaque en grand excès, qui retient le zinc en dissolution, mais précipite le fer à l'état d'hydrate de sesquioxyde. Le précipité, lavé et traité comme il a été dit ailleurs (§ 1578), fait connaître le poids du *fer*. Ce métal est en général fort peu abondant, aussi est-il nécessaire, pour le doser avec précision, d'opérer sur une plus grande quantité de bronze, en éliminant d'abord l'étain à l'état d'oxyde, puis, simultanément et par l'hydrogène sulfuré, le plomb et le cuivre à l'état de sulfures.

Les liqueurs provenant du dosage du fer contiennent le zinc ; on les évapore et on y dose le *zinc* à l'état d'oxyde, par précipitation sous forme de carbonate (§ 1573).

La méthode qui vient d'être exposée est susceptible d'être variée de plusieurs manières, en appliquant les différents procédés indiqués pour le dosage des métaux qui composent le bronze.

1615. 2° *Par électrolyse.* — En attaquant le bronze par l'acide azotique, et en pesant l'acide stannique formé, ce qui donne le poids de l'étain, les liqueurs ne contiennent que du cuivre, du plomb, du zinc et du fer, c'est-à-dire les métaux qui se trouvent dans la solution azotique du laiton. On les traite ainsi qu'il a été dit à propos de l'analyse du laiton (§ 1613).

1616. Dosage du cuivre dans un minerai. — Un procédé assez fréquemment suivi est fondé sur la propriété que possède l'ammoniaque de dissoudre l'oxyde de cuivre, et de précipiter les oxydes de la plupart des métaux proprement dits, qui accompagnent le cuivre dans ses minerais.

On dissout 1 gramme de minerai dans l'acide azotique ou dans l'eau régale, on évapore à sec, on reprend par l'eau, on ajoute un grand excès d'am-

oniaque, on filtre et on lave le résidu insoluble. Les liqueurs réunies sont ors amenées par dilution au volume exact de 1/2 litre. On prend 100 centi-ètres cubes du liquide bleu et fortement ammoniacal ainsi préparé, et on y se volumétriquement le cuivre au moyen d'une solution titrée de mono-lfure de sodium (§ 1611). Soit p le poids de cuivre que précipite 1 centi-ètre cube de liqueur sulfhydrique titrée, soit N le volume de la même liqueur ui a été employée lors de l'essai du minerai ; Np est le poids de cuivre ntenu dans les 100 centimètres cubes de solution cuivrique, et $5\,Np$ celui u cuivre contenu dans la prise d'essai, puisqu'on a opéré le titrage sur $\frac{1}{5}$ de elle-ci.

La présence du cobalt, du nickel et de l'argent, fausse le résultat ainsi tenu.

Q. — Mercure.

1617. Dosage a l'état métallique. — 1° *Par voie humide.* — e protochlorure d'étain et l'acide phosphoreux ont la propriété e réduire, à l'ébullition, les sels de mercure à l'état métal-que ; le métal réduit est facile à isoler. La réduction se fait bien présence des acides sulfurique et chlorhydrique, mais non de cide azotique ; ce dernier doit donc être éliminé des liqueurs r lesquelles on opère le dosage. A cet effet, on évapore à sic-é, sur un bain-marie, la liqueur additionnée d'un excès d'acide lorhydrique, on arrose le résidu de ce dernier acide, et on répète vaporation à sec. On reprend par l'eau, on transvase dans matras ou dans un vase à précipitations chaudes, et on ajoute un ès de protochlorure d'étain, sous forme d'une solution non gée notablement d'acide chlorhydrique, mais rendue limpide, le est trouble, par addition de quelques gouttes de ce dernier. porte à l'ébullition pendant quatre ou cinq minutes, on che le vase et on laisse refroidir. Le mercure métallique se emble peu à peu et finit par former des globules, la liqueur t limpide. Quand le mercure est rassemblé, on décante le de aqueux, en évitant d'entraîner la moindre trace de métal ; ave ce dernier, d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide chlor-ique, puis avec de l'eau pure ; enfin on entraîne le métal une petite capsule de porcelaine tarée. Avec une pipette, on ve la plus grande partie de l'eau qui l'accompagne, et on rbe le reste au moyen de tortillons de papier à filtrer ; , on expose la capsule dans un vase à dessécher, jusqu'à ue, la dessiccation étant complète, le poids ne varie plus

mètres de diamètre, et de 45 à 50 centimèt
'ube AB (fig. 352) étant fermé à l'une de s
ıntroduit vers le fond, en A*a*, sur une longu
mètres, un mélange sec d'oxalate de chaux
chaux; on y verse ensuite, de *a* en *b*, sur u

Fig. 352. — Dosage du mercure par voi

9 centimètres, de la chaux vive concassée, pu
lange avec la chaux sodée de la prise d'essai,
dans un mortier de verre ou de porcelaine.
tier avec de la chaux sodée, qu'on y écrase
ensuite dans le tube en *cd*. Enfin on achève
jusqu'en *f*, c'est-à-dire à quelques centimè
ture, par de la chaux sodée que l'on maint
tampon d'amiante un peu serré. On essuie ave
la partie du tube restée libre, et, chauffant

gaz; enfin on dispose le tube sur une grille (§ 75 ou § 88), introduisant sa partie étirée, qui reste en dehors du fourneau, s un petit ballon C, contenant de l'eau pure.

n commence par chauffer la chaux sodée pure, en *df*, puis on e la température du tube en avançant le feu de *d* vers *b*. Les eurs de mercure formées se dégagent et vont se condenser s l'eau du ballon. Finalement, lorsque les vapeurs mercu- les cessent de se dégager, on avance encore le feu de *b* en A, n chauffe la totalité du tube. L'oxalate de chaux, en se décom- ant, donne des gaz qui expulsent les vapeurs de mercure tées dans le tube. Pour mettre fin à l'expérience, on coupe tube au delà du tampon d'amiante, et, avec le jet liquide ne fiole à laver, on entraîne dans le ballon les gouttelettes de rcure restées dans la partie étranglée, détachée du tube. Par gitation, on rassemble les globules de mercure, on les lave à u distillée, puis on les recueille et on les pèse comme il a dit ci-dessus (§ 1617).

B. — Argent.

1619. Dosage a l'état de chlorure. — La prise d'essai étant ise en dissolution dans l'eau, on dilue la liqueur assez fortement on l'additionne d'acide azotique. On la chauffe au bain-marie ers 70°, dans un vase à précipiter, puis on y verse peu à peu, en gitant, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'une nouvelle ddition de réactif ne produise plus de précipité, mais en évitant n excès notable. On agite vivement et on maintient pendant uelques instants à la température indiquée, en garantissant le ase d'une lumière trop vive. Lorsque le précipité s'est rassemblé t la liqueur éclaircie, on lave et on traite le chlorure d'argent omme il a été dit à propos du dosage du chlore (§ 1527); nfin on détermine son poids *p*. En multipliant le poids du chlo- ure d'argent (AgCl = 143,5) par le rapport $\frac{108}{143,5} = 0,7526$, on btient le poids d'argent (Ag = 108) contenu dans la prise l'essai.

La présence du plomb et celle du mercure, sous forme de sels u minimum, aussi bien que celle des matières capables de dis- oudre le chlorure d'argent, faussent les résultats, qui, en toute utre circonstance, sont fort exacts.

1620. Dosage a l'état d'argent métallique. — 1° *Par voie sèche.* — Ce mode de dosage s'applique aux composés d'argent dont tous les éléments autres que le métal peuvent être volatilisés par l'action de la chaleur et de l'air. Il s'applique notamment à l'analyse des sels d'argent à acides organiques.

On fait une prise d'essai de 5 décigrammes environ ; on l'introduit dans un creuset de porcelaine taré et, s'il s'agit d'un sel à acide volatil, il suffit de porter celui-ci au rouge, pendant quelque temps, pour avoir un résidu d'argent. Avec les sels à acides organiques, on commence par les calciner dans le creuset couvert, pour éviter les projections, puis, quand la substance est carbonisée, on ouvre le creuset et on le chauffe au rouge, en établissant un faible courant d'air à l'intérieur (§ 208). On brûle ainsi le charbon rapidement, et on a un résidu d'argent métallique, qu'on pèse après refroidissement.

1621. 2° *Par précipitation.* — La liqueur à analyser ne doit pas contenir d'acide azotique ; dans le cas contraire, on chasse cet acide en ajoutant de l'acide sulfurique en léger excès, et en évaporant à siccité, puis on reprend par l'eau. Il est nécessaire que la liqueur ne soit pas étendue, et qu'elle contienne un peu d'acide sulfurique libre. On la place dans une capsule de porcelaine et on y plonge quelques morceaux de ***zinc pur***. Le zinc se dissout en dégageant de l'hydrogène et précipite l'argent sous forme divisée. Quand l'action s'est ralentie, ou chauffe pour la parfaire, en ajoutant au besoin un peu d'acide sulfurique pour dissoudre le zinc en excès. On lave soigneusement la mousse métallique avec de l'eau chaude, on la recueille sur un filtre, on sèche le filtre et son contenu, on les introduit dans un creuset de porcelaine taré, et on porte au rouge ; le filtre brûle. Après incinération, on pèse le creuset, et, en défalquant du poids obtenu la tare du creuset et les cendres du filtre, on a le poids de l'argent.

1622. Dosage volumétrique. — Ce procédé est fort exact ; quand on le pratique dans les conditions adoptées par les essayeurs, il permet d'atteindre une très grande approximation. Nous parlerons ici de son application, dans un laboratoire ordinaire, à des cas moins spéciaux que ceux présentés par les alliages monétaires ou commerciaux. Il est, en quelque sorte, l'inverse de celui indiqué plus haut (§ 1529) pour doser le chlore volumétriquement. La réaction est la même dans les deux cas, seulement, au lieu de doser un chlorure par une liqueur titrée d'argent, on dose l'argent avec une liqueur titrée de chlorure.

La liqueur employée est une solution de chlorure de sodium. Pour correspondre à la solution d'argent qui sert au dosage du chlore, elle doit renfermer 1/10 d'équivalent de sel (NaCl = 58,5) ; on l'obtiendra donc en pesant $5^{gr},850$ de chlorure de sodium

préalablement porté au rouge mais non fondu, en le dissol- dans l'eau et en complétant 1 litre de dissolution. Pour de précision, le chlorure de sodium étant rarement d'une té parfaite, on dosera exactement le chlore dans cette ur, soit volumétriquement et avec une solution d'argent de connu (§ 1528), soit par pesée après précipitation à l'état hlorure d'argent (§ 1526). Appelons p le poids de chlore le contient par centimètre cube, le poids x d'argent qu'elle pitera par centimètre cube sera donné par la proportion $\frac{108}{35,5}$, de laquelle on tire $x = p\frac{108}{35,5} = p \times 3,0423$.

ur doser l'argent avec cette liqueur, on peut opérer d'une inverse de celle adoptée pour le dosage du chlore (§ 1529). ssout dans l'eau la prise d'essai, qui doit contenir de $0^{gr},15$ 20 d'argent; s'il s'agit d'un alliage d'argent, on l'attaque ablement par l'acide azotique, puis on ajoute un peu d'eau. ploi du chromate d'argent comme indicateur exigeant que opère en liqueur neutre, on commence par ajouter à la lution du carbonate de soude pur, jusqu'à neutralisation ou très faible alcalinité, et on y laisse tomber 3 gouttes de nate de potasse, qui donnent la coloration rouge du chro- d'argent. On fait arriver ensuite dans le mélange, au moyen burette, la solution salée; on agite constamment, et on s'ar- au moment précis où une goutte ajoutée en plus produit la oration. Le chromate d'argent ne disparaît facilement que u'il vient d'être précipité; de plus, sa disparition exige une tion énergique, plus facile à réaliser en opérant dans un que l'on bouche et que l'on secoue fortement entre deux ions de liqueur titrée. Soit V le nombre de centimètres de cette dernière que l'on a employé, $Vp \times 3,0423$ est le d'argent contenu dans l'essai.

chromate de potasse convient moins bien, comme indicateur, le dosage de l'argent que pour le dosage du chlore, l'appa- du précipité rouge étant plus nette que sa dissolution. Il en outre que la liqueur analysée ne contienne aucun com- précipitable par l'acide chromique. Le mode opératoire ant, dans lequel on reconnaît le terme de la réaction par arition ou la non-apparition d'un précipité dans une liqueur ide, est préférable.

introduit la prise d'essai dans un flacon bouché à l'émeri,

de 250 centimètres cubes de capacité, après l'avoir mise en dissolution; si la liqueur n'en contient déjà, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide azotique, puis de l'eau pour former à peu près 100 centimètres cubes de liquide. On chauffe le flacon au bain-marie vers 70°, puis on y laisse écouler lentement la liqueur salée contenue dans la burette. De temps en temps, on arrête l'écoulement, on bouche le flacon, on l'agite fortement, ce qui rassemble le précipité et le sépare rapidement de la liqueur limpide; on constate que la précipitation devient de moins en moins abondante, et que bientôt une goutte de solution salée ne produit plus qu'un léger trouble. On continue alors avec précaution, en agitant après chaque goutte ajoutée, et lorsqu'une dernière goutte, en tombant dans le liquide éclairci après agitation, ne le trouble plus, on lit sur la burette le volume du liquide employé.

En faisant une prise d'essai 5 fois plus considérable, en la dissolvant de manière à former 1/2 litre de liqueur, et en opérant sur 100 centimètres cubes de cette dernière, on peut recommencer plusieurs fois le dosage et n'avoir aucune hésitation sur le résultat, à une goutte de liqueur salée près.

1623. Dosage par coupellation. — L'argent est inoxydable au rouge vif; tous les métaux communs sont au contraire oxydés à la même température, et les oxydes qu'ils forment sont solubles dans la litharge en fusion. Si donc on oxyde à l'air un alliage d'argent, fondu et additionné de plomb, dans un vase poreux et susceptible de se laisser pénétrer par la litharge en fusion, l'oxyde de plomb qui se produit imbibe la paroi du vase et disparaît, entraînant en dissolution les autres oxydes formés en même temps que lui. En faisant intervenir une quantité de litharge suffisante, c'est-à-dire assez de plomb à oxyder, il est possible de dépouiller ainsi l'argent de la totalité des métaux communs auxquels il est allié. Il ne reste plus qu'à déterminer son poids. Tel est le principe sur lequel repose l'application de la coupellation à l'analyse.

L'oxydation à très haute température se produit dans les fourneaux à moufle (§ 76, fig. 33 et § 94, fig. 51). Les objets que l'on place dans le moufle ou moufle de ces appareils, sont à la fois chauffés très fortement et soumis à l'action d'un courant d'air régulier.

Les vases poreux qui conviennent pour la coupellation sont désignés sous le nom de *coupelles;* c'est à eux que la méthode analytique doit son nom. Ils sont de forme large (fig. 353), afin que le métal fondu y présente une grande surface à l'action de l'oxygène, et leurs parois sont épaisses pour qu'elles puissent absorber beaucoup d'oxyde, soit l'oxyde fourni par un poids

omb égal au leur. Elles sont faites avec de la cendre d'os pulvérisée, en pâte avec un peu d'eau, comprimée dans un moule et desséchée.

plomb que l'on ajoute est du *plomb pauvre*, —à-dire ne contenant pas trace d'argent; ellé, il s'absorbe dans la coupelle sous d'oxyde, sans laisser comme résidu le plus globule d'argent. La quantité qu'il est saire d'employer n'est pas proportionnelle oids des métaux étrangers à entraîner : augmente à mesure que l'alliage est plus e en argent. La table suivante (d'Arcet) donne les poids de plomb à faire enir pour la coupellation des alliages de cuivre.

FIG. 353. — Coupelle.

Titre de l'argent.	Plomb nécessaire à la coupellation de 1 gramme d'alliage.
1000	0,3 grammes.
950	3 —
900	7 —
800	10 —
700	12 —
600	14 —
500 et au-dessous	16 à 17 —

ur les alliages riches, on opère sur 1 gramme d'alliage ; pour les alliages res, on prend seulement 1/2 gramme, afin d'abréger l'opération.

e coupellation pratiquée approximativement sur 1 décigramme d'alliage 1 gramme de plomb, indique le poids de ce dernier métal à prendre faire un essai exact.

chauffe jusqu'au rouge blanc le moufle fermé, après y avoir placé des elles que l'on pousse peu à peu vers le fond. On ouvre alors le le et sur une coupelle portée au rouge vif, on dépose le plomb pauvre, oyen d'une pince longue et recourbée (fig. 133, § 196). Le métal fond et de, puis l'oxyde lui-même, entrant en fusion, disparaît dans la coupelle issant brillante la surface du métal : le plomb est alors *découvert*. On se sur lui l'alliage pesé et enveloppé dans un petit morceau de papier. ernier en se décomposant donne des gaz hydrocarbonés, qui réduisent ince pellicule d'oxyde recouvrant le plomb, et favorisent le contact des métaux ; ceux-ci s'allient aussitôt. On voit dès lors l'oxyde de plomb, ngé d'oxydes étrangers, se mouvoir à la surface du bain métallique, qui oins lumineux que lui. Pendant l'oxydation, on tient le moufle entr'ou- ce qui permet le renouvellement de l'air, mais évite un refroidissement marqué.

température ne doit pas être trop élevée, pour éviter les pertes d'argent vaporisation ; elle ne doit pas non plus être trop basse, l'argent retenant les métaux étrangers. A température convenable, l'essai émet des va- s d'oxyde de plomb, qui s'élèvent jusqu'au milieu du moufle, et le bord de coupelle se garnit d'un cercle de très petits cristaux d'oxyde de plomb.

uand l'oxydation du plomb touc e à sa fin, ce qui est annoncé par un

accroissement du nombre et de la grosseur des points lumineux mobiles à sa surface, on rapproche un peu la coupelle de l'orifice du moufle, pour diminuer légèrement sa température et on suit la fin de la réaction. Les points lumineux, dus à la litharge, disparaissent bientôt, la surface du métal devient terne, puis se recouvre d'anneaux colorés, qui se meuvent rapidement; ceux-ci sont formés par la lame de litharge devenue très mince à la surface du métal en fusion (*phénomène de l'iris*). Lorsque les irisations disparaissent à leur tour et que le métal redevient terne, on ferme le moufle pour que les dernières traces d'oxyde s'absorbent complètement dans la coupelle, et, quelques instants après, l'essai se découvrant, la surface de l'argent se montre avec un éclat très vif. Ce dernier phénomène est désigné sous le nom d'*éclair*. L'essai est alors terminé ; toutefois, il est encore indispensable de laisser refroidir lentement le métal, jusqu'à sa solidification. Liquide, l'argent dissout de l'oxygène, qu'il faut laisser dégager peu à peu ; lorsque le refroidissement est trop rapide, l'oxygène se dégage en même temps que le métal se solidifie, et il projette en dehors du bouton une partie de l'argent. Dans ce dernier cas, la surface du bouton est recouverte d'une sorte de végétation métallique : on dit alors que l'essai a *roché*. Pour éviter le rochage, qui peut entraîner des pertes de métal par projection, il suffit, après l'éclair, de saisir la coupelle avec une pince et de l'agiter très doucement dans les parties antérieures du moufle, jusqu'à ce que le métal soit solidifié. En laissant ensuite tomber quelques gouttes d'eau dans la coupelle encore chaude, on détache le *bouton de retour*, on l'essuie, on le brosse fortement à sa partie inférieure, pour détacher les débris de coupelle qui adhèrent, et on le pèse ; son poids est celui de l'argent contenu dans la prise d'essai.

Si l'alliage contenait de l'or ou du platine, ces métaux sont restés avec l'argent.

S. — Or.

1624. Dosage à l'état métallique. — 1° *Par calcination*. — Ce mode de dosage s'applique à tous les corps qui ne renferment pas d'autre substance fixe que l'or. Il consiste à chauffer la prise d'essai dans un creuset taré, que l'on tient d'abord fermé pendant la décomposition de la substance, et que l'on porte ensuite au rouge, après l'avoir découvert, afin d'entraîner par l'air toute matière étrangère. Une seconde pesée du creuset, faite après refroidissement et diminuée de la tare du creuset, donne le poids de l'or.

1625. 2° *Par précipitation*. — Si la dissolution d'or à analyser contient de l'acide azotique, on élimine ce dernier en ajoutant de l'acide chlorhydrique et en évaporant à sec, puis en répétant le même traitement une seconde fois ; on reprend ensuite par l'eau. La dissolution étant additionnée d'acide chlorhydrique, on la chauffe doucement, dans une capsule de porcelaine, avec une solution filtrée de sulfate de protoxyde de fer. Ce dernier s'oxyde en réduisant l'or. Après deux heures de réaction à chaud, la réduction est complète. On laisse déposer, on décante le liquide sur un filtre sans plis, on lave complètement le précipité d'or réduit, puis on l'entraîne tout entier sur le

e, que l'on sèche. On introduit le filtre et son contenu dans un creuset de celaine taré et on incinère. Le poids du résidu, diminué de celui des cens du filtre, fait connaître le poids de l'or.

T. — Platine.

626. Dosage a l'état métallique. — 1° *Par calcination.* — Ce pros'applique dans les mêmes circonstances et de la même manière que le ge de l'or sous forme de métal (§ 1624).

627. 2° *Par le chloroplatinate d'ammoniaque.* — La dissolution qui con- le platine à doser étant concentrée par évaporation au bain-marie, dans capsule de porcelaine ou dans un vase à précipitations chaudes, on ralise par l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide libre qu'elle ient, mais non la totalité, et on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque xcès, puis 10 fois son volume d'alcool fort. On couvre le vase et on andonne pendant vingt-quatre heures. On lave ensuite le précipité de roplatinate d'ammoniaque qui s'est formé, avec de l'alcool à 80 centiè, on le recueille sur un petit filtre sans plis, que l'on sèche et que l'on nère avec son contenu dans un creuset de platine taré; une pesée fait connaître le poids de platine cherché. On ne peut ici peser directement loroplatinate, comme on le fait lorsqu'il s'agit du dosage de l'ammoue (§ 1513), parce que ce sel retient des quantités de chlorhydrate d'amiaque qui ne sont pas négligeables. A cela près, le traitement qui ter- le dosage est le même dans les deux cas.

628. 3° *Par réduction.* — A la solution faiblement acidulée, on ajoute du pur, en lamelles, ou du magnésium ; le platine se précipite à l'état méque Lorsqu'une lamelle de zinc ou un morceau de magnésium ajoutés ite cessent de se recouvrir de métal précipité, on acidule plus fortement cide sulfurique, pour dissoudre complètement le métal précipitant employé xcès, on lave le résidu de platine, on le recueille sur un filtre, on sèche ernier et on le calcine, en même temps que son contenu, dans un creuset latine taré. En diminuant le poids du résidu de celui des cendres du e, on a le poids du platine.

4.

ANALYSE QUANTITATIVE DES COMPOSÉS ORGANIQUES

A. — Analyse organique élémentaire.

I. — DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

629. Méthode de Liebig. — Quand on brûle les matières organiques, le one passe à l'état de gaz carbonique et l'hydrogène se change en eau.

Si l'on a pesé préalablement la substance, et si l'on détermine les quantités d'anhydride carbonique et d'eau qu'elle fournit en brûlant, on peut calculer, en partant du résultat, les poids de carbone et d'hydrogène renfermés dans la matière brûlée. Tel est le principe de la méthode d'analyse élémentaire actuellement en usage.

L'agent comburant employé est l'oxyde de cuivre CuO (Gay-Lussac). Ce corps ne se décompose pas avant le rouge blanc, mais dès le rouge sombre il cède son oxygène aux matières organiques et les brûle. Gay-Lussac mesurait le gaz carbonique dégagé, ce qui est une opération délicate ; Liebig a donné à la méthode toute sa précision, en même temps qu'une plus grande facilité d'exécution, en absorbant séparément la vapeur d'eau et le gaz carbonique dans des appareils spéciaux, et en les déterminant ensuite par les accroissements de poids qu'ils ont fait subir à ces appareils. Nous indiquerons ici le procédé de Liebig, tel qu'il se pratique le plus souvent aujourd'hui, en considérant d'abord le cas le plus simple, celui où la matière analysée ne contient aucun élément autre que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

1630. *Matériel et instruments nécessaires.* — L'*oxyde de cuivre*, préparé par le grillage du cuivre (§ 1098), convient parfaitement. On se contente de le concasser, et, à l'aide de cribles, de le séparer en plusieurs parties, différant entre elles par la grosseur des fragments qui les composent. L'oxyde en grains, du volume d'un grain de chènevis, est celui qui s'emploie le plus souvent ; la poudre fine est d'un usage plus limité. L'oxyde préparé à température peu élevée, en calcinant l'azotate de cuivre par exemple, a l'inconvénient d'être très hygroscopique. Or, l'hydrogène se pesant sous forme d'eau, il est indispensable d'éliminer toute trace de celle-ci de l'oxyde employé. En chauffant au rouge dans un creuset, ou mieux en grillant dans un tét à rôtir, l'oxyde de cuivre avant de l'employer, on expulse toute l'humidité qu'il a fixée ; dans la même opération, il brûle à son contact les poussières organiques qui ont pu se mélanger à lui et qui seraient, dans l'analyse, une source de gaz carbonique et de vapeur d'eau. L'oxyde ainsi calciné et grillé doit refroidir sans reprendre l'humidité de l'air. A cet effet, quand le vase dans lequel on l'a chauffé est arrivé à une température de 200° environ, on verse l'oxyde dans une main de cuivre (fig. 354), assez épaisse pour qu'on puisse la manier avec une pince, et préalablement portée au rouge pour purifier sa surface. Immédiatement après, on introduit l'oxyde encore très chaud dans des matras de verre, parfaitement secs et propres, que l'on ferme avec un bouchon sec, puis on laisse le tout se refroidir. Comme l'oxyde devra plus tard être versé dans des tubes étroits, on rend cette opération plus facile en étirant quelque peu le col des matras (fig. 355), afin de l'amener à un diamètre un peu inférieur à celui des tubes en question.

Fig. 354.
Main de cuivre.

On parfait d'ordinaire la combustion par l'action d'un courant d'oxygène bien purifié d'humidité, de gaz carbonique et aussi de chlore, gaz dont l'oxygène provenant du chlorate de potasse (§ 495 et suivants) est souvent souillé

prépare l'oxygène à l'avance, et on le conserve dans des gazomètres
. 215 et fig. 216, § 434 et § 435). Au sortir de ces derniers, il traverse une
ie de vases laveurs et de tubes contenant, les uns de la lessive de potasse
de la potasse caustique fondue, qui arrêtent le gaz carbonique et le chlore,
autres de la ponce sulfurique ou du chlorure de calcium desséché, qui
orbent la vapeur d'eau.

n effectue la combustion dans un *tube de verre peu fusible*, de 12 à 15 mil-
ètres de diamètre, de 2 millimètres d'épaisseur. En se servant d'une
gue tige de cuivre, terminée par une sorte de tire-bouchon sur lequel on
oule du papier de soie, et en dirigeant un courant d'eau dans l'intérieur
ube, on nettoie celui-ci, on le rince à l'eau distillée, on l'égoutte et on
èche. On lui donne une longueur de 40 à 50 centimètres; on l'étire et on
ermine par un double coude, à forme de baïonnette, en conservant à la
ie étirée une certaine épaisseur de verre. L'orifice resté largement ouvert

Fig. 355.
Matras à oxyde de cuivre.

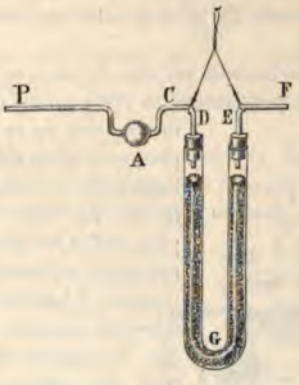


Fig. 356.
Tube pour le dosage de l'eau.

frotté avec une lime fine, pour abattre son angle vif qui détruirait le bou-
. On sèche complètement le tube, en le chauffant, et en y dirigeant un
ant d'air sec; on le laisse refroidir après avoir scellé sa partie effilée
un trait de chalumeau, et fermé l'autre extrémité par un bouchon que
erse un tube desséchant à chlorure de calcium.

fourneau sur lequel on chauffe le tube est la grille à gaz (fig. 45, § 88)
son défaut, le fourneau à charbon en tôle (fig. 31, § 75). On y fait reposer
be sur une rigole de cuivre, demi-cylindrique, garnie de carbonate de
nésie en poudre; celui-ci empêche l'accolement du verre ramolli au métal.
verre n'est pas de bonne qualité, la rigole ne peut suffire à le protéger
re les déformations; on enroule alors autour de lui une bande de clin-
t mince, que l'on maintient par quelques attaches de fil métallique.

appareil dans lequel on absorbe la vapeur d'eau produite, consiste en un
tube de verre léger DGE (fig. 356), en forme d'U, auquel s'adaptent,
oyen de bouchons de caoutchouc bien ajustés, deux tubes à gaz étroits;

comme il a été dit, un courant de gaz carbonique sec
rure, puis un courant d'air sec, qui expulse le gaz ca
Quand il n'est pas en activité, l'appareil à absorb
F et en P par des tubes de caoutchouc, que bouch
baguettes de verre, cylindriques et bordés à la lampe.
platine permet de le suspendre aisément aux suppor
balances.

Le gaz carbonique est absorbé dans une *solution de*
contient un petit laveur en verre soufflé (fig. 212, § 42

Fig. 357. — Tube à boules de Liebig.

instruments de ce genre, le plu
plus ancien quand il est bien
l'*appareil à boules de Liebi*
(§ 423, fig. 212, C et D) peuve
plus parfait et plus prolongé, ma
résistance au passage des gaz da
tiennent. L'appareil à boules de
5 boules inégales, séparées les
des étranglements ou des sec
trois, une grande entre deux pet
ligne droite ; les deux autres,
terminent vers le haut par deux tubes coudés, dont
sont sur la même ligne droite. Un gaz pénétrant par un
l'appareil, ne peut s'échapper par l'autre sans avoir pa
à travers le liquide; la première boule, qu'il est bon
que les autres, sert peu au lavage des gaz ; elle empê
liquide en cas d'absorption : l'appareil réalise donc qua
ce qui est bien suffisant. On le garnit d'une solution
de densité 1,38 (40 degrés Baumé) : plus concentré
mousserait par l'agitation et s'échapperait entraînée
plus diluée, elle céderait beaucoup d'eau au gaz sec qu

ules est conservé fermé, comme le tube à doser l'eau; il est également ni d'une attache en fil de platine.

Même lorsqu'elle est à la densité voulue, la dissolution de potasse cède un u d'eau aux gaz secs, ce qui tend à diminuer le poids du gaz carbonique pesé c le tube de Liebig. On arrête cette eau par un petit tube en U, très léger

FIG. 358.
Tube de Liebig modifié.

FIG. 359.
Tube à potasse fondue.

359), contenant de l'*hydrate de potasse* ayant subi la fusion ignée . § 779, p. 549). Ce tube placé à la suite de l'appareil à boules, fixera les es d'eau et de gaz carbonique échappées de celui-ci. Son accroissement oids, ajouté à celui du tube à boules, nera le poids total du gaz carbonique. e garde soigneusement fermé, comme précédents.

ur faire équilibre à la résistance ap- ée par l'ensemble des appareils de do- au passage des gaz, il est bon, surtout n a laissé nu le tube à combustion, roduire au sortir de ces appareils une *ration* constante, limitée à quelques imètres d'eau. On évite ainsi le gon- ent du verre ramolli par la chaleur.

disposition simple consiste à faire une trompe aspirante, fonctionnant ement avec un régulateur de l'aspira- (§ 456). On obtient un régulateur, qui ient bien ici (fig. 360), en fixant à ice d'une éprouvette à pied EF, garnie , un bouchon à deux trous; à l'un des

FIG. 360.
Régulateur de l'aspiration.

s est adapté un tube vertical *ab*, ouvert dans l'atmosphère et plon- t dans l'eau de l'éprouvette; l'autre porte une des branches d'un joint à anches *cto*, ouverte en *o*, au-dessous du bouchon, les autres branches nuniquant en *c* avec l'appareil à combustion, et en *t* avec la trompe: ompe ne pourra produire une dépression plus considérable que celle qui

correspond à la colonne d'eau *nb*, dont on fait d'ailleurs varier la hauteur en enfonçant plus ou moins le tube *ab*, sans que l'air atmosphérique, pénétrant par *b*, ne limite aussitôt son action.

On interpose entre l'appareil aspirateur, ou si l'on supprime celui-ci, entre l'atmosphère et les tubes de dosage, un tube à dessécher quelconque ; on évite ainsi l'action de l'humidité extérieure sur les tubes de dosage, pendant les arrêts de mouvement des gaz qui les traversent.

1631. *État de la matière analysée.* — La substance à brûler est préalablement desséchée, jusqu'à ce que son poids soit invariable.

Solide, on la pulvérise, on la dessèche, et on la conserve dans un vase bouché. Tantôt on la pèse entre deux verres de montre (fig. 7, § 23) ; tantôt on l'enferme dans un petit tube bouché, que l'on pèse de nouveau après avoir fait sortir la partie de son contenu sur laquelle on opérera, la différence entre les deux pesées étant le poids de la prise d'essai.

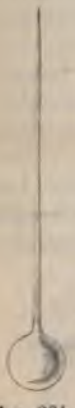


Fig. 361. Ampoule.

Liquide et volatile, la matière est introduite dans une petite ampoule en verre soufflé (fig. 361). On remplit cette dernière en la chauffant doucement et en plongeant dans le liquide sa pointe ouverte ; l'air intérieur se refroidit, diminue de volume, et le liquide pénètre dans l'ampoule ; on ferme celle-ci en fondant sa pointe au chalumeau à gaz. On a pesée vide, on la pèse pleine, le poids de son contenu est connu. Au moment même d'introduire l'ampoule dans le tube à combustion, par un trait de lime, on sectionnera sa partie effilée et on laissera tomber le tout dans le tube à combustion, sur l'oxyde de cuivre.

Pour les liquides non volatils, ce mode opératoire ne conviendrait pas. On les pèse dans un petit tube de plomb très mince, que l'on ferme par aplatissement : ils sortiront du tube métallique sous l'action de la chaleur, et le plomb en fondant mettra à nu toute la matière combustible.

On opère d'ordinaire sur un poids compris entre 3 et 5 décigrammes.

1632. *Pratique de l'analyse.* — On pèse exactement la prise d'essai et les tubes de dosage : le tube à ponce sulfurique, le tube de Liebig et le tube à potasse solide. On étale sur une table une feuille de clinquant, que l'on vient de sécher en la chauffant ; on opérera au-dessus d'elle, et elle recevra les parcelles qui pourront tomber pendant la manipulation. On ouvre le tube à combustion, et appliquant sur son orifice celui d'un matras garni d'oxyde de cuivre, on fait tomber au fond une colonne de 10 à 12 centimètres d'oxyde. Dans une main de cuivre, préalablement chauffée, refroidie et placée sur la feuille de clinquant, on verse un peu d'oxyde de cuivre, puis la matière pulvérulente à analyser, on mêle rapidement avec une spatule, et on introduit le mélange dans le tube. En faisant glisser du nouvel oxyde sur la spatule et dans la main de cuivre, et en le versant ensuite dans le tube, on entraîne la matière

lité de la matière. Le mélange et l'oxyde employé à l'entraîner occupent une longueur de 15 centimètres environ. On achève alors de remplir le tube, jusqu'à 3 ou 4 centimètres de son ouverture, par de l'oxyde de cuivre, et on le ferme avec un bouchon sec. Tout cela est exécuté le plus rapidement possible, afin d'éviter l'intervention de l'humidité de l'air. On entoure le tube de clinquant et on le place sur la grille, ou, s'il est peu fusible, on le couche dans la rigole garnie de carbonate de magnésie, son extrémité dépassant le fourneau de quelques centimètres (fig. 362). On fixe en A, par un

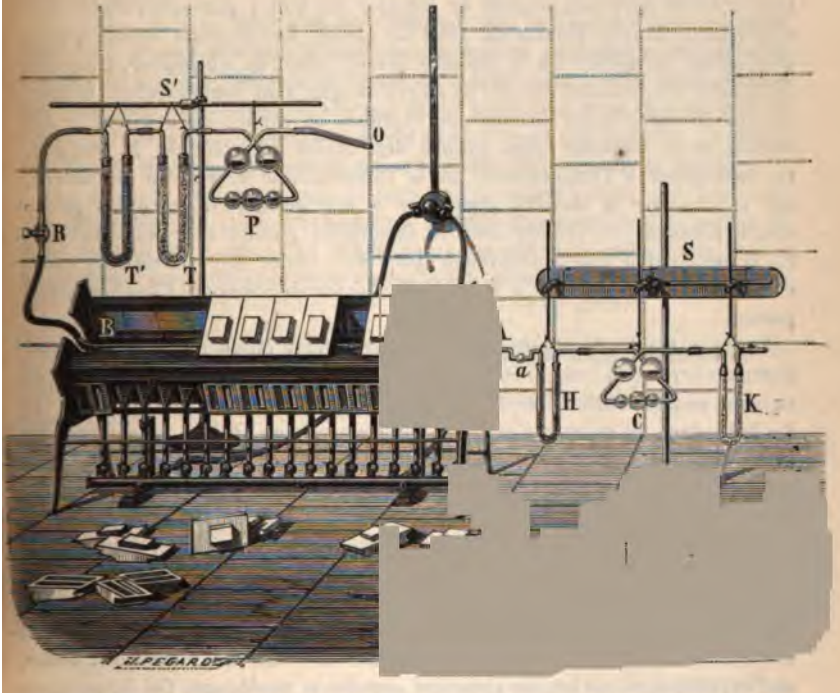


Fig. 362. — Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques.

bouchon de caoutchouc, le tube à ponce sulfurique H. A la suite de ce dernier, on adapte, par un joint de caoutchouc étanche, serré au besoin avec des cordonnets, le tube à boule C, en faisant communiquer avec H la plus grande des boules supérieures. A la suite, on adapte de la même manière le tube à potasse solide K, dont l'ouverture restée libre est reliée par un tube de caoutchouc à un appareil à dessécher, qu'on laisse ouvert dans l'atmosphère, ou mieux que l'on met en communication avec un aspirateur. L'ensemble des appareils de dosage est suspendu à un support S.

On s'assure que les joints sont exactement clos : dans ce but, après avoir aspiré doucement à l'extrémité des tubes de dosage, de manière à faire passer quelques bulles d'air dans le liquide du tube à boules, on cesse d'as-

pirer; sous l'action de la pression extérieure, le niveau de la potasse monte dans la grosse boule; si l'appareil est sans fuite, cette différence de niveau se maintient. On chauffe alors le tube à combustion, du côté de A, dans la partie contenant seulement de l'oxyde de cuivre, et, lorsqu'il est au rouge sombre, on chauffe de même l'extrémité B. L'oxyde non mélangé étant partout chauffé au rouge sombre, on commence la combustion proprement dite; rapprochant très lentement le feu de A vers B, on chauffe bientôt une petite partie du mélange. La réaction commence, et les gaz formés par la combustion se dégagent. Pour assurer leur absorption, on règle le chauffage de telle manière qu'il soit possible de compter les bulles gazeuses passant successivement dans la potasse du tube de Liebig. Les produits fournis par la destruction pyrogénée de la matière devant, avant de s'échapper, traverser lentement une colonne d'oxyde de cuivre rougie, sont complètement brûlés. Dès que le dégagement diminue de rapidité, on avance de nouveau le feu vers B, et on continue ainsi jusqu'à destruction complète de la matière. On doit veiller à l'intervention de la conductibilité de l'oxyde de cuivre, qui va chauffer la matière organique à une certaine distance des points mis directement en contact avec la flamme du gaz ou avec les charbons. Si la production gazeuse devenait trop abondante, une partie des corps combustibles échapperait à l'action de l'oxyde de cuivre et l'analyse serait perdue.

Lorsque, le tube étant porté au rouge sur toute la longueur, le dégagement gazeux s'arrête, la combustion n'est pas encore terminée. Des parcelles de charbon peuvent rester inoxydées, entourées qu'elles sont de cuivre réduit. On les brûle dans un courant d'oxygène. Ce gaz arrive en O d'un gazomètre. On le purifie en P, T et T'; on règle son écoulement par un robinet R fixé à un tube de caoutchouc bien sec, qu'on adapte d'autre part à la partie étirée du tube à combustion. Le dégagement gazeux étant arrêté, une absorption se produit; dès qu'elle se manifeste, on écrase, avec une pince et à travers le tube de caoutchouc, la pointe fine qui termine le tube à combustion, et on fait arriver aussitôt dans celui-ci un courant lent d'oxygène pur et sec. Le charbon brûle et le cuivre réduit se réoxyde; quand le tube est nu, on voit son contenu rougir plus fortement aux points où s'effectue l'oxydation. Enfin, de l'oxygène traverse le tube sans être absorbé et se dégage. On ferme aussitôt le gazomètre; on laisse le tube O ouvert à l'air, et on aspire dans le système de l'air qui se purifie en P, en T et en T', et chasse en quelques instants l'oxygène des appareils absorbants; celui-ci, par sa densité plus considérable que celle de l'air, fausserait les pesées. En même temps, on veille à ce que la partie du tube restée vide en A, ainsi que le bouchon qu'elle porte, ne retiennent pas d'eau condensée; s'ils en renferment, on les chauffe un peu avec un brûleur mobile, et l'air entraîne bientôt l'eau vaporisée. La combustion terminée, on détache les appareils absorbants, on leur rend la disposition qu'ils avaient au moment de leur première pesée, on les laisse refroidir à l'abri de l'humidité, et enfin on les pèse.

Le poids de l'eau divisé par 9 donne la quantité d'hydrogène contenue dans la prise d'essai, puisque l'eau ($HO = 9$) renferme le neuvième de son poids d'hydrogène ($H = 1$). Le poids du gaz carbonique ($CO^2 = 22$), retenu dans

)e de Liebig et dans le tube à potasse solide, multiplié par le rapport $\frac{3}{11} = 0{,}2727$, donne le poids du carbone correspondant (C = 6).

retranchant du poids de la prise d'essai, la somme des poids du car- et de l'hydrogène, on a le poids de l'oxygène.

3. Combustion dans un courant d'oxygène. — La méthode précédente elle qui se pratique le plus aisément. Lorsqu'on a un certain nombre lyses à faire successivement, on peut, en la modifiant, épargner beau- de temps.

opère dans un tube plus long AB (fig. 363), ouvert aux deux bouts; la *cd*, c'est-à-dire une moitié du tube jusqu'à quelques centimètres de e de sortie A, est garnie d'oxyde de cuivre un peu gros, laissant entre agments un passage facile aux gaz; l'autre moitié est vide de *c* en A. est adapté un bouchon traversé par un tube qui amènera l'oxygène sec; en B, on fixera de la même manière les appareils de dosage.

dispose, avec une bande de toile fine en cuivre rouge, que l'on roule le-même, un tampon cylindrique, capable d'occuper toute la section du ur une longueur de 12 centimètres environ; ce tampon porte, fixé à de ses extrémités, un fil de cuivre rigide permettant de le manœuvrer.

Fig. 363. — Combustion dans un courant d'oxygène.

npon de cuivre peut être remplacé par un tampon d'amiante plus court, de même grosseur, attaché et maintenu avec du fil de platine.

r opérer, on ouvre le tube, on place le tampon dans sa partie vide en çant vers *c*, on fixe de nouveau le bouchon A, et on chauffe toute la eur du tube; reliant ensuite l'orifice A à un tube à dessécher, et le on B, qui n'est pas encore pourvu des tubes absorbants, à un appareil teur, on fait passer, sur le tampon de cuivre et sur l'oxyde de cuivre au rouge, un courant d'air sec, qui les oxyde et les dessèche en même que le tube. Après quelques instants, on arrête le courant d'air n maintient au rouge sombre la partie *cd*, et on laisse refroidir l'autre du tube.

dant le refroidissement, on place la prise d'essai dans une nacelle celaine, et on dispose en B les tubes destinés à doser l'eau et le gaz ique. Le tube étant refroidi de A à *c*, on enlève le bouchon A, on sort pon métallique oxydé, on introduit dans le tube la nacelle *n* contenant tière à brûler, et, avec le tampon, on la pousse entre *b* et *c*, à une cer- distance de la colonne d'oxyde de cuivre rougie; enfin on replace en *ab* pon de cuivre oxydé, et on fixe le bouchon A, dans le tube duquel se e fil métallique fixé au tampon. On dirige aussitôt dans l'appareil un nt lent d'oxygène, qu'on maintiendra pendant toute l'opération. On e le tampon *ab* au rouge sombre, et on élève peu à peu la tempéra- le la nacelle, afin de décomposer lentement la substance organique.

nacelle ne repose pas directement sur le ver
grains d'oxyde de cuivre soient interposés ; on
serré entre le tube et la nacelle, échappe à
comme à l'ordinaire, en dirigeant dans l'appare

L'analyse étant achevée dans ces conditions,
d'absorption, le tube se trouve tout préparé po
que l'on fait comme la première, et qui peut
à chaque opération, de laisser refroidir la par
d'une nouvelle prise d'essai. Avec du verre
que l'on entoure de clinquant dans la partie c
tamment l'action du feu, et que l'on évite de c
du rouge sombre, on peut, dans un même tub
combustions.

1634. Influence des autres éléments sur l'hydrogène. — Tout corps minéral, capable
rique ou par la potasse, fausse les résultats
l'hydrogène. C'est ainsi que les halogènes et l
des composés volatils, qui se combinent à la p
l'azote donne, dans certains cas, des vapeurs
tiellement l'acide sulfurique et la potasse. Pour
opère dans des tubes à combustion plus longs
la colonne d'oxyde de cuivre et l'orifice de so
tampon de cuivre métallique : celui-ci fixe à cha
pour former des sels de cuivre ; en outre, il rédu
change en azote. Le tampon de cuivre a été pr
pour brûler les matières organiques qui souillai
l'hydrogène et refroidi dans l'azote sec.

Dans l'analyse des corps chlorés, bromés o
stance à brûler avec du chromate de plomb fond

opère dans un tube semblable à ceux qui servent au dosage du carbone, un peu plus long (60 à 70 centimètres). On place au fond du tube olonne de 12 à 15 centimètres de bicarbonate de soude, puis successi- t un tampon d'amiante, un peu d'oxyde de cuivre, le mélange d'oxyde ivre et de matière à analyser, une colonne de 25 centimètres d'oxyde de pur, et enfin un tampon de cuivre réduit, préparé comme il a été 1634). Le bicarbonate est destiné à fournir du gaz carbonique, et le à changer en azote les oxydes d'azote qui peuvent se former. Le tube

FIG. 364. — Dosage de l'azote (méthode de Dumas).

mbustion T (fig. 364) est fermé par un bouchon de caoutchouc, portant tube à trois branches ; l'une de ces branches *mn*, est à peu près verti- , a plus de 80 centimètres de longueur, se recourbe vers le bas à la n d'un tube à dégagement, et plonge dans une petite cuve à mercure C. troisième branche s'adapte, par un joint bien fermé, un robinet de e R, mettant le tout en relation par un caoutchouc V avec un appareil à le vide. Le tube à combustion étant entouré de clinquant et disposé sur grille à analyses, on expulse l'air qu'il renferme : dans ce but, on fait le , ce qui provoque l'ascension du mercure en *nm*, puis, fermant le robi- R, on chauffe pendant quelques instants une faible partie du bicarbonate soude : le gaz carbonique dégagé remplit le système et s'échappe sur la , entraînant devant lui l'air resté dans l'appareil. En répétant plu-

sieurs fois les mêmes pratiques, aspirations et dégagements de gaz carbonique, on expulse la totalité de l'air, et on recueille alors dans une éprouvette, sur la cuve à mercure, un gaz complétement absorbable par la solution de potasse. On facilite l'opération en chauffant en même temps le tube dans les parties où il ne contient que de l'oxyde de cuivre pur.

Les choses étant ainsi préparées, on dispose sur la cuve à mercure, au-dessus de l'orifice du long tube à dégagement, une éprouvette E, renversée, garnie de mercure, et contenant de la lessive de potasse ($D = 1{,}28$), puis on opère la combustion, en suivant la même marche que lorsqu'il s'agit d'un dosage de carbone (§ 1632), en se réglant sur le dégagement du gaz, mais en évitant de chauffer le bicarbonate de soude. Ce dernier, chauffé seulement quand la combustion est terminée, fournit du gaz carbonique, qui chasse dans l'éprouvette l'azote resté dans les tubes. Le gaz carbonique se dissout, par agitation avec la potasse, et le gaz recueilli est de l'azote pur, si l'opération a été bien conduite.

On transporte l'éprouvette sur une cuve à eau et on la débouche pour faire sortir les liquides qu'elle contient, lesquels sont remplacés par l'eau. On transvase le gaz dans une petite éprouvette graduée, et amenant en coïncidence les niveaux de l'eau dans l'éprouvette et dans la cuve, on mesure le volume V de l'azote. En même temps, on note la température t de la cuve et la hauteur barométrique actuelle H.

Parfois, malgré le tampon de cuivre, un peu de bioxyde d'azote échappe à la réduction. Lorsqu'on agite le gaz avec une solution de sulfate ferreux, celle-ci en brunissant dénonce la présence du bioxyde d'azote; en outre, la diminution du volume gazeux représente précisément le volume V de ce gaz. AzO^2 contenant la moitié de son volume d'azote, en retranchant $\frac{V}{2}$ du volume total mesuré d'abord, on aura corrigé le résultat.

Appelons V′ le volume du gaz sec, ramené à 0° et à la pression 0m,760, et f la tension de la vapeur d'eau à la température t; la relation $V' = \frac{V(H-f)}{760(1+0{,}00367t)}$ donne en centimètres cubes le volume d'azote contenu dans la prise d'essai. Pour avoir le poids de l'azote, il suffit de multiplier V′ par le poids en grammes d'un centimètre cube d'azote à 0° et 0m,760, c'est-à-dire par 0,001263.

1636. *Méthode de Dumas modifiée.* — L'intervention d'un appareil à produire le vide complique beaucoup l'opération; or elle n'est pas indispensable, si l'on dégage une quantité de gaz carbonique pur, suffisante pour expulser du tube la totalité des autres gaz.

Pour la production du gaz carbonique, la substitution du carbonate de manganèse sec au bicarbonate de soude est avantageuse, le bicarbonate de soude fournissant de l'eau, qui fait parfois casser les tubes. On peut même, si l'on n'opère pas dans le vide, se servir d'un tube à combustion ouvert aux deux bouts, et y faire passer un courant de gaz carbonique, fourni par un appareil intermittent, et vérifié comme étant entièrement absorbable par la potasse : avant la combustion, on fait passer le gaz jusqu'à ce que, recueilli à l'autre extrémité de l'appareil, il soit de nouveau absorbable sans résidu; on fait de même après la combustion.

ut recueillir l'azote sur une cuve à mercure ordinaire, dans une te garnie de potasse, et terminer comme il a été dit.

plus commode cependant de le recevoir dans un appareil spécial ré), tel que celui représenté dans la figure 365. Le gaz sortant en T à combustion arrive, en traversant un siphon renversé *m*, contenant gouttes de mercure, dans un réservoir cylindrique C, vertical, ter- a partie supérieure par un robinet de verre *r* débouchant dans une e cuve à eau E; le réservoir C porte à sa partie inférieure un ajutage el il est mis en communication, au moyen d'un tube de caoutchouc le bas d'un autre réservoir cylindrique R, ouvert par en haut dans

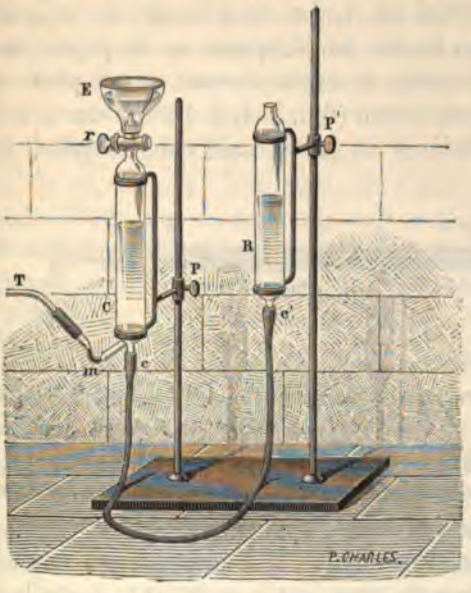


FIG. 365. — Appareil pour recueillir l'azote.

ère. Les deux cylindres sont portés sur des supports P et P', qui nt de les fixer à des hauteurs variables; on les a garnis préalablement e solution de potasse qu'il n'en faut pour remplir l'un d'eux, et sou- après avoir ouvert le robinet *r*, on a rempli C de potasse. Le gaz par *m* traverse cette potasse bulle à bulle, et s'accumule en haut oulant vers R le liquide qu'il déplace. A l'origine, on laisse échapper le robinet *r*, et on ne commence la combustion que lorsque le gaz ne qui arrive en C, après avoir balayé le tube, s'absorbe complète- rès la combustion, on place sur la petite cuve à eau E, une cloche duée, on élève suffisamment le cylindre R, et on fait passer dans , en ouvrant *r*, la totalité de l'azote. On mesure ensuite ce dernier ortant la cloche sur une cuve à eau ordinaire.

1637. Méthode de MM. Will et Warrentrapp. — Beaucoup de substances organiques azotées dégagent la totalité de leur azote sous forme d'ammoniaque, lorsqu'on les calcine avec des hydrates alcalins, ou mieux avec de la chaux sodée (§ 1174, note). La méthode rapide de dosage de l'azote, imaginée par MM. Will et Warrentrapp, et applicable seulement aux substances de ce genre, est basée sur le dosage de l'ammoniaque ainsi produite.

On opère dans un tube de verre peu fusible AB (fig. 366), analogue à celui employé dans les combustions, long de 50 à 60 centimètres et scellé en A. Le remplissage de ce tube se fait au-dessus d'une feuille de clinquant ou de papier noir glacé, en évitant toute perte et en se servant pour plus de commodité d'une main en cuivre (fig. 354, § 1630). On a soin de ne pas tasser les matières en les versant dans le tube. Au fond de

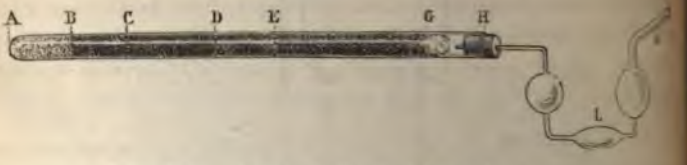


Fig. 366. — Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

dernier, en AB, on introduit un corps capable de dégager un gaz inerte, soit de l'oxalate de chaux sec et pur d'ammoniaque (M. Bouis), soit encore un mélange de 3 décigrammes de sucre avec 6 grammes de chaux sodée en poudre; on ajoute successivement dans le tube, une colonne BC (14 centimètres) de chaux sodée en grains, puis en CD, un mélange intime de la prise d'essai *finement pulvérisée* (3 décigrammes environ) avec 15 ou 20 grammes de chaux sodée en poudre grossière, puis encore, en DE, la chaux sodée avec laquelle on a nettoyé soigneusement le mortier ayant servi au mélange; enfin, de E en G, on remplit le tube de chaux sodée en grains. On maintient cette dernière, par un tampon d'amiante, à quelque distance de l'orifice H, que l'on a essuyé avec soin. Après avoir entouré le tube de clinquant maintenu par des attaches de fil métallique, on le frappe à plat sur une table pour former, au-dessus de son contenu pulvérisé, un canal où les gaz traverseront facilement, on l'installe sur une grille à analyses et on adapte à son orifice, par un bouchon percé, un tube

forme spéciale, dit tube de Will et Warrentrapp, que termine un tube large. Par ce dernier, on verse dans le laveur de de chlorhydrique pur, étendu de son volume d'eau, en quantelle que les gaz en traversant l'appareil se lavent exactement, uide ne remplissant la grande boule qu'à moitié.

commence par chauffer jusqu'au rouge la chaux sodée pure, en E; on rapproche ensuite, peu à peu, le feu vers la matière, la décomposer progressivement. Son azote passe à l'état moniaque; celle-ci se dégage et est absorbée par l'acide du r. Pour régler plus facilement la marche de l'opération, on ntit par des écrans les parties du tube non chauffées. Il faut dre, en effet, d'aller trop rapidement, ce qui entraînerait pertes; il faut craindre aussi d'aller trop lentement, ce qui erait une absorption, le retour de l'acide dans le tube chaud, rupture de ce dernier. D'ailleurs, on a soin de maintenir d le tampon d'amiante : une condensation d'eau dans cette e du tube fausserait l'analyse, l'eau liquide retenant de l'amiaque. Quand toute la matière a été détruite et le tube ffé jusqu'en C, on recule encore le feu et on décompose late de chaux ou le sucre : les gaz dégagés chassent devant l'ammoniaque restée dans le tube.

mélangeant la matière à analyser avec son poids de sucre, état alcalin, ou de toute autre substance fournissant par décomposition des gaz riches en hydrogène, on facilite la formation de l'azote en ammoniaque, et par suite on augte le nombre des corps auxquels la méthode est applicable. liquide du laveur contient l'ammoniaque sous forme de rhydrate mélangé d'acide en excès. On y dose l'azote à l'état de roplatinate d'ammoniaque, en opérant ainsi qu'il a été dit ail- (§ 1513). Le poids du chloroplatinate ($PtCl^2,AzH^4Cl = 223,5$), iplié par le rapport $\frac{14}{223,5} = 0,0626$, donne celui de l'azote $= 14$) contenu dans la prise d'essai. Si l'on a calciné le chloatinate, le poids du platine trouvé ($Pt = 99$), multiplié par le ort $\frac{14}{99} = 0,1414$, donne le résultat.

1638. Méthode de M. Péligot. — M. Péligot a simplifié beaucoup le procédé précédent, en remplaçant la détermination de moniaque sous forme de chloroplatinate par un simple doalcalimétrique indirect.

On opère exactement de la même manière que par la
de MM. Will et Warrentrapp, mais en plaçant dans le
boules, un volume exactement mesuré (10 centimètre
d'acide sulfurique titré ou d'acide sulfurique normal
l'expérience, l'ammoniaque ayant été absorbée par la
acide, on vide le contenu du laveur dans un vase à préci
lave à plusieurs reprises l'appareil, en réunissant les
lavage au liquide primitif, puis, ajoutant au mélange de
ture de tournesol, on dose volumétriquement, avec une
alcaline titrée, l'acide resté libre.

Soient p le poids d'acide sulfurique ($SO^3,HO = 49$) cont
les 10 centimètres cubes d'acide titré, N le volume en cen
cubes de la liqueur alcaline qui le neutralise, et n le vo
la même liqueur alcaline qui neutralise 10 centimètres cu
cide ayant absorbé l'ammoniaque ; $N - n$ est le volume de
alcaline qui équivaut à cette ammoniaque. Or, 49 d'ac
furique saturant 14 d'azote ($Az = 14$), sous forme
niaque, le poids p d'acide saturera $p\ \frac{14}{49} = p \times 0{,}2857$
Ce poids d'azote équivalant à N centimètres cubes de
alcaline, et le poids x d'azote renfermé dans la prise
équivalant à $N - n$ centimètres cubes de la même liqueur
line, on aura $\frac{x}{p \times 0.2857} = \frac{(N-n)}{N}$. On tire de là $x = \frac{p\,(N-n)\,0{,}28}{N}$

Il est évident que le poids de la prise d'essai doit être
l'acide titré reste encore acide après qu'il a absorbé l'amm
Enfin, il est indispensable que les gaz en se dégageant
nent, dans la liqueur acide titrée, aucune parcelle de cha
pulvérulente, qui, en neutralisant l'acide titré, fausserai
sultat.

III. — DOSAGE DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES.

1639. Dosage du chlore. — 1° *Par voie sèche.* — Ce proc
applicable à toutes les substances organiques chlorées. Il co
à décomposer ces substances par la chaleur rouge, en pré
de la chaux, et à doser le chlore qu'elles ont cédé à cette derni

La chaux que l'on emploie doit être aussi peu chargée que p
sible de chlore. La chaux de marbre blanc convient parfaitemen
Elle doit être *bien anhydre*, et conservée à l'abri de l'air h
mide. On en pèse 100 grammes, que l'on éteint et que l'on dél

s l'eau ; on sature et même on acidule par l'acide azotique, on
e, on filtre, on lave avec soin le filtre et les matières qu'il a
ues, puis, dans les liqueurs réunies, on dose le chlore sous
e de chlorure d'argent (§ 1528). Ce dosage, fixant la teneur
a chaux en chlore, permettra plus tard de tenir compte dans
nalyses de l'erreur causée par l'impureté de la chaux. La
x chargée notablement de silice donne des liqueurs qui
nt avec lenteur.

n opère dans un tube AG (fig. 367) en verre peu fusible, de

Fig. 367. — Dosage du chlore.

15 millimètres de diamètre et d'une longueur croissant avec
olatilité de la substance, mais égale d'ordinaire à 40 ou
entimètres. Il est fermé en A et ouvert en G. Après l'avoir pesé
on y introduit, de A en B, un peu de chaux concassée ; de
C, un mélange de chaux en poudre grossière avec la prise
ai finement pulvérisée ; de C en D, la chaux avec laquelle on
levé du mortier employé les dernières traces de substance
pouvait retenir ; enfin de D en F, de la chaux concassée.
emplissage et le mélange sont faits sur une feuille de papier
é noir, qui reçoit les parcelles tombées et permet d'éviter
e perte.

n pèse le tube rempli, ce qui fait connaître le poids de chaux
contient.

n entoure le tube de clinquant, on le frappe, allongé sur une
e, pour ménager aux gaz un canal de dégagement, suivant sa
ératrice supérieure, et on le place sur une grille.

oute la décomposition doit se faire en chauffant progressive-
t le tube de F vers A : de la chaux non chauffée, placée en
t de chaux dont la chaleur expulse la vapeur d'eau, s'hydrate,
onfle, forme bouchon et sort du tube en chassant devant elle le
enu de celui-ci ; un pareil accident est d'autant plus à crain-
que la chaux est plus souillée d'hydrate. On chauffe donc au
e sombre la chaux pure, de F en D, puis on avance lente-
t le feu jusqu'en A ; en 20 ou 25 minutes, la totalité du tube
être portée au rouge. On laisse alors refroidir le tube.

Après l'avoir développé et essuyé extérieurement, on fait tomber son contenu dans un vase à précipiter renfermant de l'eau, on le rince avec de l'eau aiguisée d'acide azotique pur, puis avec de l'eau distillée, en réunissant les eaux de lavage au produit.

On ajoute au mélange de l'acide azotique, d'abord pour dissoudre la chaux, puis pour aciduler la liqueur. On filtre, on lave le résidu charbonneux resté sur le filtre, on réunit tous les liquides et on y précipite le chlore par un excès d'azotate d'argent. On lave le précipité, on le recueille, et on le pèse avec les précautions ordinaires (voy. § 1527). Le poids du chlorure d'argent obtenu fait connaître celui du chlore. En défalquant de ce dernier la quantité de chlore renfermée dans la chaux employée, quantité bien rarement négligeable, on a le poids du chlore contenu dans la prise d'essai.

On abrège beaucoup le lavage du résidu, en brûlant le charbon, qui est abondant avec certaines substances organiques chlorées. A cet effet, on termine le tube, à son extrémité fermée, par une partie étirée dont la pointe est scellée à la lampe. La destruction de la matière étant complète, on brise la pointe, on réunit par un caoutchouc l'orifice large du tube à un aspirateur, et on fait passer un courant d'air, pendant quelques minutes, sur la masse maintenue au rouge sombre.

Quand le tube de verre qui a servi n'est pas de bonne qualité, ou quand on l'a chauffé trop fortement, il se brise pendant le refroidissement, ce qui rend le mode opératoire précédent difficilement applicable; on remplace souvent ce dernier par le suivant : le tube étant encore chaud, on l'enfonce dans de l'eau pure, où il se brise par refroidissement brusque; on traite le tout par l'acide azotique, puis on lave le résidu de verre afin de séparer la totalité de la dissolution.

Lorsqu'il s'agit d'un liquide volatil, au lieu de le mélanger à la chaux, on l'enferme dans une ampoule tarée (fig. 361, § 1631), en chauffant l'ampoule ouverte, en plongeant sa pointe dans le liquide et en fermant la pointe par un jet de chalumeau, lorsque la contraction de l'air intérieur, qui se refroidit, a fait pénétrer assez de liquide. Une seconde pesée de l'ampoule donne le poids de la prise d'essai. Coupant le tube fin de l'ampoule dans sa partie étranglée, on fait glisser au fond du tube les deux fragments, on remplit aussitôt avec de la chaux concassée. Les précautions

dre pour chauffer le liquide, sont variables avec sa volatilité; tous les cas, l'ampoule ne doit être chauffée que lorsqu'on a ; au rouge une colonne de chaux pure de longueur suffisante arrêter le chlore.

0. 2° *Par voie humide* (Carius). — L'acide azotique détruit à chaud les res organiques; en présence du nitrate d'argent, le chlore de ces ma- est changé tout entier en chlorure d'argent.

pèse la matière (2 à 3 décigrammes). Si elle est attaquée à froid par azotique fumant, on l'enferme soit dans une ampoule tarée (§ 1631), ans un petit tube en verre mince, également taré. On l'introduit dans un de verre très épais, fermé par un bout, avec 10 ou 12 grammes d'acide ne pur et fumant (D = 1,5) et un excès d'azotate d'argent cristallisé. elle le gros tube à la lampe. Si l'on a fait usage d'une enveloppe de pour la prise d'essai, en secouant fortement le tube scellé, on brise loppe mince contre ses parois. On introduit ensuite le tube scellé dans ui de fer et on le chauffe au bain d'huile (voy. *Opérations en tubes s*, § 458 et suivants).

r les corps organiques de la série grasse, on maintient le tube entre t 200°; quand il s'agit des dérivés de la série aromatique, il est néces- d'aller jusqu'à 250° ou 260°, encore la méthode est-elle quelquefois en dans ce dernier cas. Après une heure de chauffage, on laisse refroidir e, on l'enveloppe d'un torchon pour éviter les projections en cas de e, et on présente l'extrémité de la pointe finement effilée dans le jet alumeau. Les gaz comprimés soufflent le verre fondu, le percent et ppent. On ferme de nouveau la pointe et on chauffe encore pendant es. Après refroidissement, on débarrasse une seconde fois le tube des mprimés qu'il contient, puis on l'ouvre largement, en évitant avec soin sser tomber des fragments de verre.

fait passer son contenu dans un vase à précipiter et on ajoute les eaux esquelles on le rince à plusieurs reprises. S'il y a lieu, on écrase avec guette les restes de l'enveloppe. On lave, on recueille, on calcine et se, à la manière ordinaire, le chlorure d'argent formé, mais sans le r des débris de l'enveloppe. Le poids du produit est ensuite diminué tare de l'enveloppe, dont il a retenu la matière; on a ainsi le poids orure d'argent et par suite celui du chlore.

1. Dosage du brome et de l'iode. — La méthode de Carius (§ 1640) nt également pour le dosage de ces éléments dans les substances orga

B. Dosages divers portant sur des substances organiques.

I. — ACIDES

2. Acide acétique. — L'existence d'un maximum de densité dans les ges d'acide acétique et d'eau, empêche le densimètre de fournir des

données certaines sur la teneur en acide de ces mélanges, lorsq
ment plus de 43 pour 100 d'acide (§ 1319). D'ailleurs, en prése
tières étrangères, ce moyen serait inapplicable. On a recours
à l'acidimétrie.

On mesure avec une pipette jaugée 10 centimètres cubes de
analyser, et, au moyen d'une solution alcaline titrée, on dose l'
la manière ordinaire (§ 1499). L'équivalent de l'acide acétique (C
introduit dans les calculs indiqués, fournit le poids de cet acide
les 10 centimètres cubes de liqueur.

1643. *Essai des vinaigres.* — La densité des vinaig
est comprise entre 1,018 et 1,020. Les quantités d'
cendres, de bitartrate de potasse et de glucose, conte
un vinaigre, doivent être sensiblement les mêmes que
fermées dans le vin avec lequel on l'a fabriqué ; elles se
la même manière (§ 1662 et suivants).

La présence des acides minéraux dans un vinaigre se
par les caractères habituels des acides sulfurique, chlor
azotique et phosphorique. D'ailleurs, le vinaigre pu
minéraux est sans action sur certaines matières colora
cielles, dont il change la nuance dès qu'il contient un
très faible de ces acides ; sous l'influence de ces dernie
malachite vire au jaune, le *violet de méthylaniline* de
et les matières jaunes fabriquées par M. Poirrier sous
d'*orangé n°* 3 (combinaison de l'acide diazophénylsulf
méthylaniline) et d'*orangé n°* 1 (combinaison de l'acide
nylsulfureux au naphtol α), passent au rouge vif.

La quantité d'acide acétique libre que contient le vi
dosée généralement en même temps que les autres aci
trouvent ; on désigne l'ensemble sous le nom d'*acidité*.
offre quelque difficulté à cause de la présence des mati
rantes.

On opère volumétriquement avec une solution alcal
très étendue (décime), et en employant comme indi
phtaléine du phénol. Pour que les principes colorés du
ne masquent pas le changement de teinte de l'indic
opère sur le liquide à analyser, étendu de dix fois so
d'eau.

Quand la coloration est très marquée, avec l'acide pyr
par exemple, il vaut mieux mesurer 10 centimètres

ir acide, ajouter un volume mesuré d'eau de baryte titrée, ant pour sursaturer la liqueur, et doser ensuite la baryte en dans le mélange, au moyen d'un acide sulfurique titré. reconnaître le terme de la réaction, on se sert du papier de curcuma, que l'on touche de temps en temps avec une tte imprégnée du mélange : aussi longtemps que ce der- ontient de la baryte libre, le papier devient rouge brun à oit mouillé. Cette méthode est lente mais, en répétant les es, ce qui permet d'opérer de plus en plus vite, par approxi- ns successives, elle donne un bon résultat.

. Acide oxalique. — 1° *Dosage acidimétrique.* — Les méthodes or- s (§ 1499) donnent avec cet acide un résultat très net. Étant donné molécule de l'acide oxalique bibasique ($C^4H^2O^8 = 90$) neutralise valents de la base mono-acide (2 E) dont est composée la liqueur acidi- ie, que P représente le poids de cette base contenu dans le volume eur employé, et que x est le poids d'acide oxalique à doser dans la essai, on a $\frac{x}{P} = \frac{90}{2E}$, et par suite $x = \frac{90P}{2E}$.

osage par le permanganate de potasse. — L'acide oxalique peut être iné par la réaction indiquée plus haut pour le dosage du permanga- e potasse (§ 1595). Les deux méthodes sont corrélatives.

5. Acide cyanhydrique. — 1° *Procédé de Liebig.* — Cette de est basée sur la solubilité du cyanure double d'argent et assium dans les liqueurs alcalines, et sur la précipitation anure d'argent par la plus faible trace d'azotate d'argent e à ce sel double.

se sert d'une solution décime d'azotate d'argent (§ 1529), ant par conséquent $10^{gr},8$ d'argent par litre.

opère dans un vase à saturation. On y introduit une prise i, exactement pesée ou mesurée, de l'acide cyanhydrique cyanure à doser; une quantité contenant environ 5 déci- es de C^2AzH est préférable. On ajoute un léger excès de e caustique, si l'on a affaire à l'acide libre, puis, au moyen burette, on fait tomber goutte à goutte la liqueur décime nt dans le liquide vivement agité avec une baguette. Tant cyanure alcalin est en excès, la liqueur reste limpide, mais trouble aussitôt que l'argent a été ajouté en quantité plus ue celle qui correspond au composé ($C^2AzK + C^2AzAg$).

ecommençant plusieurs fois l'essai, on détermine le volume

La difficulté d'application de ce procédé
calinité à donner à la liqueur. Il faut que
réaction alcaline, les acides minéraux dé
double; mais, d'autre part, un excès notabl
cyanure d'argent et retarde l'apparition du
Or, on manque de point de repère pour
exacte d'alcali introduite dans le mélange,
ayant une réaction alcaline au tournesol, a
chargés d'acide en excès.

Ce mode de dosage, comme les suivants,
de l'acide cyanhydrique dans l'eau distil
Toutefois, cette eau étant souvent louche,
ajoutant de l'alcool. Comme la teneur en
opère sur 50 centimètres cubes d'eau distil
excès de potasse pure, puis de l'alcool fort
mélange, et on titre comme il a été dit ci-de

1646. 2° *Procédé de Fordos et Gélis.* —
méthode est l'action exercée par l'iode sur

$$C^2AzK + 2I = KI + C^2AzI.$$

S'il s'agit d'analyser un cyanure, on pèse
on les dissout dans l'eau, et on dilue la liqu
former 1/2 litre. Si l'analyse porte sur l'aci
d'abord la prise d'essai par la potasse, en
mélange un très petit fragment de papier
ajoute un léger excès d'alcali, et on forme

urs l'eau de Seltz peut être remplacée par des solutions arbonate alcalin et d'acide tartrique, que l'on ajoute succement en quantités équivalentes : soit 10 centimètres cubes liqueur contenant 200 grammes de bicarbonate de potasse re, puis 10 centimètres cubes d'une autre liqueur contenant rammes d'acide tartrique par litre. On verse à la burette, e mélange ainsi préparé, une solution d'iode dans l'iodure assium, contenant exactement 40 grammes d'iode par litre 5), et on s'arrête au moment où le liquide agité prend une jaune persistante. Le résultat est net et précis.

N le volume de liqueur iodée employé ; chaque centimètre le cette liqueur contenant $0^{gr},04$ de métalloïde, le poids qui a réagi est $N \times 0,04$. En appelant x le poids d'acide ydrique contenu dans les 50 centimètres cubes de dilution, e 2 équivalents d'iode ($2I = 254$) correspondent à 1 équid'acide cyanhydrique ($C^2AzH = 27$), on a la relation $= \frac{27}{254}$, qui donne $x = N \times 0,04 \times \frac{27}{254} = 0,04N \times 0,1063$. portant le résultat au cyanure de potassium ($C^2AzK = 65$), ait de même $x = N \times 0,04 \times \frac{65}{254} = 0,04N \times 0,2559$. Dans es cas, le poids de la matière dosée existant dans la prise est égal à $5x$.

3° *Procédé de Buignet.* — Quand, dans la dissolution d'un cyanure additionnée d'un excès d'ammoniaque, on verse lentement une solusel cuivrique, il se forme d'abord un cyanure double de cuivre et nium, lequel est incolore :

$$2(AzH^4,C^2Az) + SO^3,CuO = SO^3,AzH^4O + Cu(C^2Az),AzH^4(C^2Az);$$

qu'après l'accomplissement de cette réaction, c'est-à-dire après fait intervenir 1 équivalent de sel de cuivre pour 2 équivalents d'acide rique, qu'apparaît la coloration bleu céleste, due à l'action de l'amue sur le sel de cuivre en excès. Tel est le principe du procédé.

ons que la réaction ne se passe pas de même si l'on verse, au con- e cyanure dans le sulfate de cuivre : il se dégage alors du cyanogène forme du sous-cyanure de cuivre (Gmelin).

épare une solution titrée de sulfate de cuivre, dont 1 centimètre rrespond à 10 milligrammes d'acide cyanhydrique, c'est-à-dire à ètre cube d'une liqueur à 10 grammes d'acide par litre. Or 124,75 e de cuivre cristallisé ($SO^3,CuO + 5HO$) réagissent sur 54 d'acide rique ($2C^2AzH = 54$) ; appelant x le poids de sulfate de cuivre cor-

respondant à 10 grammes d'acide cyanhydrique, on a donc $\frac{x}{10} = \frac{124,75}{54}$ qui conduit à $x = \frac{124,75 \times 10}{54} = 23^{gr},102$. Pour avoir la solution de cuivre pèse donc $23^{gr},102$ de sulfate de cuivre pur et sec, mais non effleuri, dissout dans l'eau et on complète 1 litre de liqueur.

Dans un petit vase à saturation, placé sur une feuille de papier blanc, introduit la prise d'essai (10 centimètres cubes d'acide cyanhydrique, 100 timètres cubes d'eau de laurier-cerise, 5 décigrammes de cyanure, etc.), en étendant d'eau, on forme 100 centimètres cubes de liqueur cuivre ajoute 10 centimètres cubes d'ammoniaque.

On verse ensuite goutte à goutte dans le mélange la solution titrée de sulfate de cuivre. Chaque goutte de réactif donne une coloration bleu céleste disparaît par l'agitation. Une coloration rose se produit d'abord, elle passe bientôt au mauve, et à partir de ce moment on doit verser plus lentement. Enfin une seule goutte ajoutée en plus donne une teinte bleue persistante. Soit N le nombre de centimètres cubes de liqueur employés, $0^{gr},01 \times N$ est le poids de l'acide cyanhydrique contenu dans la prise d'essai. Comme la burette est graduée en dixièmes de centimètre cube, on apprécie ainsi le milligramme d'acide cyanhydrique.

Les colorations, qui précèdent l'apparition du bleu céleste permanent, empêchent le phénomène d'être nettement tranché. On peut se guider en prenant comme terme de comparaison un second vase à saturation, semblable au premier, et contenant un mélange bleu céleste, préparé avec 100 centimètres cubes d'eau, un peu d'ammoniaque et une goutte de solution de sulfate de cuivre.

1648. Essai du chloral. — Le dosage du chloral, dans un hydrate de chloral commercial, peut se changer en un dosage d'acide formique. En solution aqueuse, les hydrates alcalins dédoublent, en effet, le chloral en chloroforme et formiate alcalin (Dumas) :

$$C^4HCl^3O^2 + KHO^2 = C^2HCl^3 + C^2HKO^4.$$

Comme l'acide formique produit neutralise une proportion équivalente d'alcali, en faisant intervenir cette dernière en quantité connue, on peut, par un dosage acidimétrique indirect, déterminer le poids de cet acide. L'alcali en solution aqueuse est sans action sur le chloroforme.

On pèse 1 gramme de l'hydrate de chloral à essayer, ou, s'il est dissous, on mesure un volume de dissolution à peu près correspondant. On place la matière dans un vase à réaction et on verse sur elle un volume exactement mesuré d'une solution titrée de potasse ou de soude caustique. Ce volume sera, dans tous les cas, chargé d'une quantité d'alcali plus que suffisante pour détruire la totalité du chloral. Après quelques instants de contact à froid, la réaction est complète et il ne reste plus qu'à doser par l'acide sulfurique titré et le tournesol, l'alcali ajouté en trop.

Le dosage fait connaître le poids P d'alcali hydraté (KO,HO = 5 ou NaO,HO = 40) qui a été neutralisé par l'acide formique. Comme

uivalent E d'alcali hydraté correspond à 147gr,5 de chloral anhydre $Cl^3O^2 = 147,5$), appelant x le poids de chloral anhydre contenu dans la d'essai, on a $\frac{x}{P} = \frac{147,5}{E}$, et par suite $x = \frac{147,5\,P}{E}$. En remplaçant 147,5 165,5, on aurait le résultat exprimé en hydrate de chloral ($C^4HCl^3O^2 +$ $= 165,5$).

II. — GRAISSES ET ACIDES DE GRAISSES

49. Dosage des corps gras contenus dans une semence oléagineuse. n réduit les semences en farine fine, soit en les pulvérisant au mortier, ce qui est préférable, en les passant au moulin. On pèse 10 grammes de e, qu'on introduit ensuite dans un petit appareil à déplacement. Celui-ci iste en un tube de 20 à 25 millimètres de largeur, de 15 centimètres ngueur, étiré à la lampe par son extrémité inférieure. On le supporte calement, et dans la partie conique qui le termine on dispose, sur quel- fragments de verre, un tampon de coton. On y tasse légèrement la poudre. artie étroite du tube étant engagée dans l'ouverture d'un petit matras le ferme presque complètement, on verse sur la farine du sulfure de one, en quantité suffisante pour l'imbiber, et on bouche l'orifice supé- ; après avoir laissé agir pendant quelques minutes, on verse de nouveau lfure de carbone, lequel déplace celui qui, au contact de la farine, s'est gé du corps gras qu'elle contenait. En répétant ainsi les additions de dis- nt, on entraîne dans le matras la totalité de la matière grasse. L'épui- nt est terminé quand une goutte de solution sulfocarbonique, tombant ube sur une feuille de papier, s'évapore sans laisser de tache grasse. ransvase alors le contenu du matras dans une capsule de porcelaine , on lave le matras avec du sulfure de carbone, de manière à entraîner talité du produit dans la capsule, et on dépose cette dernière sur un bain- e contenant de l'eau chaude. L'ensemble de ces opérations doit être exé- loin de tout foyer en combustion, en plein air de préférence, les vapeurs lfure de carbone étant combustibles et formant avec l'air des mélanges ants. Quand l'ébullition due à la vaporisation du sulfure de carbone est inée, on chauffe le bain-marie de manière à chasser les dernières traces issolvant; lorsque l'odeur de ce dernier a cessé d'être perceptible, on refoidir la capsule dans un vase à dessécher et on la pèse. Le poids vé, diminué de la tare de la capsule, donne le poids de la matière grasse enue dans la prise d'essai.

50. Essai d'un savon. — Les composants qu'il importe de doser dans un n sont les acides gras, l'alcali total, l'alcali libre, l'eau, la glycérine et ubstances étrangères.

cides gras. — On pèse 10 grammes de savon, on les met dans une capsule rcelaine avec 60 ou 70 centimètres cubes d'eau, et on porte à l'ébullition. a dissolution étant complète, la liqueur se montre chargée de matières gères en suspension, on la filtre, on lave le résidu, et on réunit les de lavage à la dissolution. Au liquide chaud, on ajoute de l'acide sulfu-

rique au dixième, jusqu'à réaction fortement acide: l'acide sulf
combine aux alcalis et met les acides gras en liberté. On introd
dans le mélange 10 grammes d'acide stéarique pur et sec; celui
dissout les acides gras émulsionnés et les rassemble. Après quelque
d'ébullition, on laisse refroidir. Les corps gras se solidifient en u
plus ou moins dur, surnageant la liqueur aqueuse devenue limpide.
le pain d'acides gras à l'eau distillée froide, jusqu'à ce que les
lavage ne se troublent plus par le chlorure de baryum, on l'essore
papier buvard, on le dépose dans une capsule de porcelaine tarée
chauffe celle-ci dans l'étuve à 100° ou 120°, jusqu'à constance de deux
consécutives. Le poids de la matière, diminué de celui de l'acide stéa
ajouté, donne la quantité des acides gras contenus dans la prise d'essai.

Quand le savon renferme de la résine, celle-ci est précipitée avec les ac
gras.

Alcali total. — On pèse 5 grammes de savon râpé, et on les projette p
petites parties dans un creuset de platine, préalablement porté au rou
sombre. La matière organique se détruit. On incinère le résidu, en ayant so
de ne pas dépasser le rouge sombre pour éviter de fondre les cendres, ce qu
prolongerait l'incinération : la potasse ou la soude du savon ont été changée
en carbonates pendant la combustion des acides gras. On épuise par l'eau
chaude les cendres contenues dans le creuset, en opérant par décantation
suivie de filtration. On lave le résidu insoluble, et on recueille tous les
liquides dans un matras. Il ne reste plus qu'à doser par voie alcalimétrique
(§ 1496), en opérant sur la liqueur bouillante additionnée de tournes
la potasse (KO,HO = 56) ou la soude (NaO,HO = 40) que celle-ci contie
suivant qu'on a opéré sur un savon de potasse ou sur un savon de soude

Alcali libre. — La présence d'un alcali libre dans le savon se reconna
touchant celui-ci avec une baguette imprégnée d'un sel mercureux ou
sel mercurique : lorsqu'il y a de la potasse ou de la soude libres, il y
une trace noire ou jaune.

Pour doser l'alcali libre, on pèse 10 grammes de savon, on les
chaud, dans une capsule, avec 50 à 60 centimètres cubes d'eau;
bouillante, on ajoute, par parties, du sel marin jusqu'à saturati
nuant l'ébullition pendant quelques instants : le savon insoluble
salée se sépare, tandis que les alcalis libres restent dans l
laisse refroidir, on verse le tout sur un filtre, on lave rapidem
ainsi que le filtre et son contenu avec de l'eau saturée de sel. A
on recommence sur le filtre et son contenu le traitement déj
savon, c'est-à-dire qu'on dissout le produit, qu'on le préc
lave de nouveau à l'eau salée.

L'ensemble des liqueurs salées contient la totalité des al
dose ces derniers par l'alcalimétrie.

La différence entre l'alcali total et l'alcali libre donne l'

Eau. — On pèse 10 grammes de savon.

S'il est mou, on l'étale sur le fond de la capsule de por
servi à le peser, et on le sèche à l'étuve, entre 100° e

nstant de la capsule. La perte de poids subie représente l'eau éliminée. Elle doit guère dépasser 50 pour 100.

S'il est dur, on l'a râpé en lamelles minces, avec une lame de couteau, avant le peser. On chauffe d'abord entre 48° et 50° la capsule tarée qui le contient, c'est seulement quand il est devenu cassant et ne peut plus fondre, qu'on porte entre 100° et 120°, jusqu'à ce que le poids reste constant. Une fusion la masse encore fortement chargée d'eau rendrait l'opération plus longue. perte ne doit pas être supérieure à 30 ou 35 pour 100.

Glycérine. — On pèse 10 grammes de savon et on les dessèche dans une psule tarée, en opérant comme il vient d'être dit, mais sans dépasser 110°. mélange soigneusement le résidu avec 5 grammes d'hydrate de chaux vérulent, et on introduit le tout dans un petit matras. On verse sur le nge 4 centimètres cubes d'alcool et 6 centimètres cubes d'éther, et on se en contact pendant quelque temps, dans le matras fermé. On chauffe ement la masse, à plusieurs reprises, en baignant le fond du matras eau tiède. La glycérine passe dans le dissolvant. Après refroidisse- On filtre dans un entonnoir couvert, et on lave le matras ainsi que le avec le même mélange de 1 volume d'alcool et de 1 volume 1/2 d'éther. queurs éthéro-alcooliques sont ensuite réunies dans une capsule de por- tarée, et évaporées à l'air libre pour éliminer l'éther à l'abri du feu. mine l'évaporation au bain-marie, puis à l'étuve à 100°, jusqu'à poids nt. La dernière pesée, diminuée de la tare de la capsule, donne le e la glycérine contenue dans la prise d'essai.

eres étrangères. — La plupart des matières que l'on ajoute fraudu- ent au savon, telles que les poudres minérales et l'amidon, sont inso- dans l'alcool. On peut donc les isoler en traitant à chaud le savon par bouillant, filtrant et lavant le résidu à l'alcool chaud. Les matières les se caractérisent et se dosent ensuite par les méthodes habituelles. ébullition du résidu insoluble avec l'eau, l'amidon donne de l'empois bleuit à froid par l'eau iodée.

Les silicates donnent de la silice gélatineuse, qui nage dans la liqueur ueuse, lors de la séparation des acides gras par un acide.

III. — MATIÈRES SUCRÉES (1)

1651. Dosage du glucose. — Le réactif cupro-potassique, dont la préparation a été donnée plus haut (§ 1262), est altérable; il doit être titré peu de temps avant qu'on en fasse usage dans un dosage.

Pour le titrer, on pèse 1 gramme de glucose chimiquement

(1) Il ne sera pas question ici de l'emploi du polarimètre dans l'analyse des sucres, l'usage de cet instrument étant étudié d'ordinaire dans les manipulations de physiqu

pur et anhydre, provenant d'une cristallisation dans l'alcool (§ 1261), on le place dans un matras jaugé de 100 centimètres cubes, on l'y dissout par un peu d'eau, et on complète à froid 100 centimètres cubes de liqueur. D'autre part, on mesure, avec une pipette jaugée, 20 centimètres cubes du réactif à doser, on les verse dans un matras de verre incolore, et on ajoute 50 centimètres cubes d'eau; on porte à l'ébullition, et on laisse tomber goutte à goutte, dans le liquide bouillant, la solution de glucose que l'on a placée dans une burette. Le réactif se réduit progressivement, en donnant de l'oxydule de cuivre, qui est rouge, tandis que la liqueur va en se décolorant de plus en plus. C'est le point précis, où s'opère la décoloration, qu'il s'agit de distinguer. Quand le liquide bouillant, dans lequel l'oxydule est en suspension, paraît approcher de la décoloration, pour mieux reconnaître sa couleur, on enlève le ballon du feu, et on le présente devant une feuille de papier blanc; l'oxydule se dépose en quelques instants, laissant limpide la liqueur, dont la teinte se détache nettement sur le blanc de papier. Lorsque le liquide ne présente plus de coloration bleue ou verte, on arrête l'opération et on lit le volume N de liqueur sucrée employée. Pour être bien fixé sur ce volume, il est indispensable de recommencer plusieurs fois l'expérience sans s'écarter des conditions indiquées. On sait, en effet, que la quantité d'oxydule réduit par un même poids de glucose, varie très notablement avec l'état de dilution des liqueurs, et aussi avec la quantité de réactif que ces dernières contiennent pendant que s'opère la réduction (M. Soxhlet). Chaque centimètre cube de la solution de glucose contenant $0^{gr},01$ de matière sucrée, le poids de glucose réduit par 20 centimètres cubes de réactif cupro-potassique est $N \times 0,01$.

Supposons maintenant qu'il s'agisse de faire l'analyse d'un sirop de glucose. On en pèse 20 grammes dans une capsule tarée, on les dissout avec de l'eau, dans un matras jaugé de 100 centimètres cubes, que l'on achève de remplir jusqu'au trait avec de l'eau distillée. On agite et on garnit une burette graduée avec le liquide obtenu.

Opérant comme il a été dit plus haut sur 20 centimètres cubes de réactif cupro-potassique, dilués de la même manière, on détermine le volume V de la liqueur sucrée qui produit la décoloration. Ce volume contient évidemment $N \times 0,01$ de glucose, et les 100 cen-

timètres cubes de liqueur sur lesquels on l'a prélevé, c'est-à-dire la prise d'essai, contiennent $\frac{N \times 0,01 \times 100}{V}$ ou $\frac{N}{V}$ grammes.

La présence dans la matière de principes autres que le glucose, mais réducteurs de la liqueur cupro-alcaline, fausse les résultats. Or les glucoses commerciaux, qui proviennent directement de la saccharification de l'amidon, sont chargés de dextrines diverses, dont quelques-unes réduisent le réactif cupro-potassique; toutefois le pouvoir réducteur des dextrines ne dépasse guère 12 pour 100 de celui du glucose.

Suivant les conditions de l'expérience, 1 équivalent de glucose réduit de 10,11 à 10,52 équivalents de cuivre.

1652. Dosage du sucre interverti. — Le sucre interverti (§ 1269), qui est un mélange à équivalents égaux de glucose et de lévulose, peut se doser comme le glucose, par la liqueur cupro-potassique; toutefois le pouvoir réducteur du glucose n'étant pas identique à celui du lévulose, et de plus les variations que subit ce pouvoir, sous l'influence de la dilution ou de la quantité de réactif mise en présence, étant assez considérables, il est tout à fait indispensable de titrer le réactif avec une solution de sucre interverti, en se plaçant dans des conditions aussi identiques que possible à celles adoptées pour le dosage.

On prépare une solution de sucre interverti, en portant à l'ébullition, dans un ballon de 120 centimètres cubes, 90 grammes d'eau que l'on a additionnés de 1 centimètre cube d'acide sulfurique au dixième, retirant du feu, et projetant dans le liquide 1 gramme de sucre de canne pur et sec. On fait bouillir pendant trois ou quatre minutes et on refroidit immédiatement la liqueur, qui est restée incolore, en plongeant le ballon dans l'eau froide. On dilue ensuite le liquide froid, de manière à former avec lui exactement 100 centimètres cubes de liqueur. En opérant ainsi, la quantité d'acide libre qui existe dans le liquide est trop faible, si on la rapporte au grand excès d'alcali du réactif cupro-potassique, pour troubler le dosage, et il n'y a pas lieu de s'en occuper. Elle est suffisante cependant pour que le sucre de canne ait été changé en sucre interverti.

On titre le réactif avec cette liqueur comme avec le glucose, et on s'en sert ensuite pour doser, toujours dans les mêmes condi-

tions, les solutions de sucre interverti à analyser. Le calcul de l'analyse est le même que lorsqu'il s'agit du glucose (§ 1651); toutefois, il ne faut pas oublier, étant donné le mode de préparation de la solution type de sucre interverti, que le résultat est exprimé, non pas par un poids de sucre interverti, mais par la quantité de saccharose qui correspond à ce sucre interverti. La molécule de saccharose ($C^{24}H^{22}O^{22} = 342$), en fixant H^2O^2, donne 1 molécule de glucose et 1 molécule de lévulose ($2C^{12}H^{12}O^{12} = 360$); en multipliant le résultat obtenu par le rapport $\frac{360}{342} = 1{,}0526$, on aura le poids de sucre interverti contenu dans la prise d'essai.

Suivant les conditions de l'expérience, 1 molécule mixte des 2 glucoses composant le sucre interverti, réduit de 9,7 à 10,1 équivalents de cuivre. En liqueurs diluées, il faut 104,25 parties de sucre interverti pour réduire le volume de réactif cupro-alcalin que réduisent 100 parties de glucose.

1653. Dosage du sucre de canne. — Le sucre de canne pur ne réduit pas le réactif cupro-potassique; par l'action des acides, il se change en sucre interverti que l'on dose comme il vient d'être dit.

Étant donné un sucre raffiné, ne contenant pas sensiblement de glucose réducteur, mais chargé d'autres matières étrangères, on en pèse 1 gramme, que l'on traite exactement comme il vient d'être dit pour le titrage du réactif par le sucre interverti en partant du saccharose pur (§ 1652). Soit N le volume de la liqueur sucrée employée dans le cas du sucre pur, et V celui qui correspond au sucre analysé, la teneur centésimale x de ce dernier en saccharose pur sera donnée par la relation $\frac{x}{100} = \frac{N}{V}$, laquelle conduit à $x = \frac{100N}{V}$.

1654. Analyse d'un sucre brut. — Les sucres bruts sont constitués surtout par un mélange impur de saccharose et de sucre interverti. Les poids respectifs de ces matières sucrées peuvent être déterminés avec un réactif cupro-potassique, titré par rapport au sucre interverti (§ 1651).

On pèse 1 gramme de matière, que l'on dissout dans l'eau et on dilue la solution de manière à former 100 centimètres cubes. Avec la liqueur ainsi préparée, on fait, sur 20 centimètres cubes de réactif cupro-potassique, un premier dosage, dans lequel la réduction est attribuable exclusivement aux glucoses réducteurs. On en exprime le résultat en sucre interverti (§ 1651). Soit p le poids de ce dernier.

On pèse de nouveau 1 gramme du sucre à analyser, et on opère sur lui comme pour le dosage du saccharose (§ 1652). Soit M le poids de sucre de canne trouvé. Ce poids doit évidemment être diminué de la quantité de saccharose qui correspond à p de sucre interverti, ce dernier, qui préexiste dans la matière, ayant contribué à la réduction dans la seconde expérience. Or on a vu plus haut (§ 1651) que 360 grammes de sucre interverti correspondent à 342 grammes de saccharose; on doit donc retrancher $p\ \frac{342}{360}$ de m pour avoir le poids P de saccharose contenu dans 1 gramme du sucre brut analysé. On a donc $P = M - p\ \frac{342}{360}$.

Une *cassonade* ou une *mélasse* se dosent de la même manière que les sucres bruts de betterave. Ces produits étant d'ordinaire très colorés, il est cependant nécessaire de leur faire subir un traitement préalable par le sous-acétate de plomb; celui-ci précipite diverses matières organiques qui, par leur coloration ou leur pouvoir réducteur, gênent ou faussent le dosage.

On dissout la prise d'essai (1 gramme) dans 30 ou 40 centimètres cubes d'eau, on ajoute, goutte à goutte et en agitant vivement, du sous-acétate de plomb, tant qu'il se fait un précipité, mais en évitant un trop fort excès. On complète alors 100 centimètres cubes de liqueur et on filtre dans un vase sec. Avec la solution ainsi préparée, on opère comme il a été dit plus haut pour analyser les mélanges de saccharose et de sucre interverti. Si l'excès de sel de plomb est faible, le léger précipité qu'il donne avec l'alcali du réactif cupro-potassique se sépare avec l'oxydule de cuivre et ne gêne pas. Dans le cas contraire, il est possible de le séparer en ajoutant, à un volume mesuré de liqueur sucrée, un volume également mesuré de solution de sulfate de soude, et filtrant pour séparer le sulfate de plomb précipité. Dans les calculs de l'analyse, on tient compte ensuite de l'augmentation du volume de la liqueur sucrée.

En dehors des matières sucrées elles-mêmes, pour l'analyse desquelles le polarimètre fournit des données précieuses, on doit doser encore, dans les sucres commerciaux, l'eau et les cendres.

L'*eau* se dose par perte de poids, en desséchant 10 grammes de matière entre 110° et 115°; on opère dans les conditions habituelles (§ 1500).

La détermination des *cendres* ne présente pas non plus de particularité. On incinère, dans un vase de platine taré, une prise d'essai de 5 grammes. L'usage d'un moufle est ici très recommandable. L'alcalinité et par suite la fusibilité des cendres rend importante la précaution habituelle d'incinérer au rouge sombre : un essai dont les cendres ont été fondues est presque toujours faux.

1655. *Analyse d'une racine sucrée.* — Pour doser le sucre dans une betterave, par exemple, on lave cette betterave, on enlève le collet avec un couteau, puis on transforme en pulpe, à l'aide d'une râpe, la totalité de la racine; on mélange la pulpe et on en prélève un échantillon moyen de 50 grammes.

On exprime la prise d'essai dans un nouet de toile, on mêle le résidu exprimé avec de l'alcool à 50 centièmes, et on exprime de nouveau dans la même

toile. Après un second traitement à l'alcool, suivi d'une troisième expression, on rejette le tourteau, on lave à l'alcool la toile et la presse, puis on réunit tous les liquides. On les chauffe dans une capsule, et on chasse l'alcool en maintenant l'ébullition pendant quelque temps. On ajoute peu à peu, au liquide refroidi et énergiquement agité, du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que ce sel ne produise plus de précipité dans le mélange éclairci. On filtre et on lave le précipité. Dans les liqueurs, on précipite le plomb en excès par du carbonate de soude. On sépare sur un filtre le carbonate de plomb et on le lave. Avec tous les liquides réunis et refroidis, on complète 500 centimètres cubes de liqueur. Celle-ci contient la totalité des matières sucrées; de plus elle est dépouillée à peu près complètement des matières organiques réductrices.

On opère sur elle comme pour le dosage d'un mélange de sucre de canne et de glucoses divers (§ 1654), en prenant pour chaque expérience 100 centimètres cubes de la liqueur.

1656. Dosage du sucre de lait. — Le sucre de lait réduit directement, sans dédoublement préalable en glucoses, le réactif cupro-potassique. Suivant les conditions de l'expérience, une demi-molécule de cette matière sucrée réduit de 7,3 à 7,7 équivalents de cuivre. De plus, la réduction se fait moins promptement qu'avec les glucoses.

Pour doser le sucre de lait dans une liqueur ne contenant pas d'autre corps réducteur, on mesure un volume de cette liqueur correspondant à moins de 1 gramme de sucre, et on l'amène par dilution à occuper 100 centimètres cubes. On opère ensuite avec cette solution sucrée comme pour le dosage du glucose (§ 1651): on détermine le volume V qu'on en doit employer pour décolorer 20 centimètres cubes de réactif cupro-potassique. Opérant de même avec 1 gramme de sucre de lait pur, on titre le réactif par rapport à cette matière sucrée; soit N le volume de liqueur nécessaire pour effectuer la décoloration. Le poids x de sucre de lait contenu dans la prise d'essai sera donné par la proportion $\frac{x}{1} = \frac{N}{V}$, laquelle conduit à la valeur $x = \frac{N}{V}$.

L'essai doit être fait lentement.

IV. — MATIÈRES AMYLACÉES

1657. Dosage de l'amidon. — Sous l'action simultanée de l'eau, des acides minéraux et de la chaleur, l'amidon se change en glucose :

$$(C^{12}H^{10}O^{10})^n + n\,H^2O^2 = n\,C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Le poids de glucose formé est proportionnel à celui de l'amidon. Tel est le principe du dosage suivant, qui est assez grossier : l'amidon, en effet, n'est pas entièrement transformé en glucose ; il donne aussi des dextrines, ce qui fausse le résultat.

On pèse 5 grammes d'amidon, on les délaye avec 15 ou 20 grammes d'eau froide, dans une capsule de porcelaine, et on verse sur le tout, d'un seul coup, 100 grammes d'eau bouillante, additionnée de 20 gouttes d'acide sulfurique concentré. Chauffant la capsule au bain-marie, on dirige un courant de vapeur d'eau dans le liquide (§ 1259) jusqu'à saccharification complète. Le terme de la réaction se reconnaît à ce qu'une trace du liquide devenu fluide, prélevée avec une baguette, ne bleuit plus à froid par l'eau iodée. On laisse refroidir et on complète 500 centimètres cubes de liqueur. Dans celle-ci, on dose le glucose par le réactif cupropotassique (§ 1651). Soit V le volume de liqueur sucrée employé pour décolorer 20 centimètres cubes de réactif, alors qu'il faut N centimètres cubes d'une solution au centième de glucose pur pour obtenir le même résultat. Le poids de glucose pur contenu dans V est $N \times 0^{gr},01$; par suite le poids p de glucose pur, renfermé dans les 500 centimètres cubes de la liqueur analysée, est donné par la relation $\frac{p}{500} = \frac{N \times 0,01}{V}$; on tire de cette dernière $p = \frac{500\,(N \times 0,01)}{V}$, et enfin $p = \frac{5N}{V}$.

Or 162 grammes d'amidon ($C^{12}H^{10}O^{10} = 162$) produisent 180 grammes de glucose ($C^{12}H^{12}O^{12} = 180$) ; le poids x d'amidon pur, contenu dans la prise d'essai, est donc donné par la relation $\frac{x}{p} = \frac{162}{180}$, dans laquelle $x = p\,\frac{162}{180} = \frac{5N}{V} \times 0,9$.

1658. Essai d'une farine. — Les principes qu'il importe de doser sont l'eau, l'amidon, le gluten, les cendres, la matière grasse, l'azote.

Eau. — On la détermine par différence, en desséchant à l'étuve, entre 110° et 115°, dans une capsule tarée ou dans un creuset de platine également taré, 10 grammes de farine. Le poids étant devenu constant, la perte subie représente l'eau éliminée.

Amidon. — On opère sur 5 grammes de farine comme il a été dit au dosage de l'amidon isolé (§ 1657).

Gluten. — Avec la farine de blé, dont le gluten est élastique et s'accole à lui-même, on peut opérer comme il suit un dosage approché.

On pèse 20 grammes de farine, on y ajoute un peu d'eau et on forme une pâte ferme, bien homogène. On enferme cette pâte dans un nouet d'étoffe peu serrée et préalablement mouillée ; on malaxe doucement le nouet sous un

mince filet d'eau : l'amidon entraîné par l'eau traverse l'étoffe et s'échappe. On continue ainsi jusqu'à ce que l'eau s'écoule limpide, n'entraînant plus d'amidon. Le gluten forme le résidu. On l'enlève avec soin de l'étoffe, on le malaxe fortement dans la main, sous un courant d'eau rapide, pour enlever les dernières traces d'amidon ainsi que le son retenu par le nouet, on le place dans une capsule de porcelaine tarée, et on le dessèche entre 110 et 150°, jusqu'à poids constant. Le dernier poids trouvé, diminué de la tare de la capsule, donne la quantité de gluten contenue dans 20 grammes de farine.

La méthode est inapplicable aux farines dont le gluten est sans consistance, et s'échappe plus ou moins avec l'amidon.

Cendres. — La farine de blé ne fournit pas au delà de 2 pour 100 de cendres. On opère l'incinération sur 5 grammes. La prise d'essai ayant servi au dosage de l'eau peut être ensuite incinérée dans le creuset de platine. Les cendres obtenues sont neutres.

Matière grasse. — Le dosage se fait par la méthode appliquée plus haut aux semences oléagineuses (§ 1649).

Azote. — Le dosage de l'azote dans une farine permet d'apprécier la richesse de celle-ci en gluten et en principes azotés.

On pèse 1 gramme de farine et on y détermine l'azote par la méthode de M. Péligot (§ 1638).

Le gluten n'est pas un principe immédiat, mais un mélange; il contient des proportions variables d'azote. Il est nécessaire, pour établir une relation entre le poids d'azote trouvé et le poids de gluten cherché, d'analyser de même, au point de vue de sa teneur en azote, le gluten de la farine en question, isolé comme il a été dit plus haut. Il est nécessaire de remarquer que la farine de blé renferme des principes albuminoïdes, solubles dans l'eau, qui ne se retrouvent plus dans le gluten isolé par lavage.

V. — ALCALOÏDES

1659. Dosage de la morphine dans l'opium. — La forme particulière donnée à l'opium rend assez délicate la prise d'un échantillon moyen de cette substance. On prélève, tant à la surface qu'à l'intérieur des pains, et en un grand nombre de points différents, une petite quantité de matière; on malaxe le tout ensemble, et c'est sur le produit, rendu aussi homogène que possible, que l'on fait la prise d'essai. Celle-ci ne saurait être inférieure à 10 grammes, mais un poids de 50 grammes est préférable. Nous supposerons donc que l'on opère sur cette quantité; si la prise d'essai est moindre, on réduira dans la proportion voulue les doses des réactifs qui vont être indiqués.

On prend donc 50 grammes d'opium, on les introduit dans un vase à précipiter, avec 150 grammes d'alcool à 70 centièmes, puis

on les agite avec une baguette de verre; cette dernière est prise un peu moins longue que la hauteur du vase, et peut être laissée dans celui-ci. On ferme le vase avec une lame de verre, on le place dans une étuve ou sur un bain-marie, chauffés vers 35° ou 40°, et on agite de temps en temps. Après douze heures de digestion dans ces conditions, après un temps plus long si l'on n'a pas chauffé, l'opium s'est désagrégé et s'est délayé dans l'alcool, avec lequel il forme une bouillie claire. On laisse refroidir et déposer, puis on décante la liqueur alcoolique sur un filtre sans plis, en laissant dans le vase le résidu. On ajoute à ce dernier 50 grammes d'alcool à 70 centièmes, on agite avec soin, on laisse en contact pendant quelques heures et on verse le tout sur le filtre précédemment employé. Le filtre et son contenu étant égouttés, on lave le vase à précipiter avec de l'alcool à 70 centièmes, et on entraîne sur le filtre la totalité de la matière; en laissant égoutter le filtre et son contenu avant chaque addition de liquide, on continue ainsi à laver et à épuiser aussi complètement que possible le marc d'opium, en employant des quantités d'alcool telles que l'ensemble des liqueurs forme environ 500 centimètres cubes; on comprime finalement le filtre avec la baguette pour extraire le liquide qu'il retient.

On mélange les liqueurs alcooliques, on mesure exactement leur volume et on en prend un tiers, que l'on place dans un vase à précipiter. Dans ce tiers de l'extrait alcoolique, on verse, au moyen d'une burette, et en agitant constamment, de l'ammoniaque étendue de deux fois son volume d'eau : on s'arrête aussitôt que le mélange homogène présente une odeur sensible d'ammoniaque, et on évite un excès notable. On réunit alors les deux autres tiers de la liqueur alcoolique au premier, et on introduit dans le mélange un volume d'ammoniaque diluée de deux volumes d'eau, double de celui versé avec la burette. On opère ainsi pour éviter plus sûrement l'emploi d'un excès important d'ammoniaque. On agite avec une baguette, mais sans frotter les parois du vase, et on ferme celui-ci avec une feuille de verre. L'ammoniaque a mis en liberté les alcaloïdes qui se trouvaient à l'état de sels dans l'extrait alcoolique d'opium; ceux de ces alcaloïdes qui sont insolubles dans l'alcool, c'est-à-dire la morphine et la narcotine, se déposent lentement sous forme cristalline, entraînant un peu de méconate de chaux. Après vingt-quatre heures, leur séparation

est complète, si toutefois on n'a pas ajouté un trop grand excès d'ammoniaque qui redissoudrait de la morphine.

On décante le liquide sur un petit filtre sans plis, en faisant tomber les cristaux sur le filtre; on entraîne tout le produit sur le filtre, et on lave ce dernier ainsi que son contenu avec le moins possible d'alcool à 40 centièmes, mais assez exactement cependant pour que le liquide de lavage passe incolore. Il reste encore à isoler la morphine des produits qui l'accompagnent dans les cristaux. Le filtre étant égoutté, on le sèche à l'étuve à 100°, on sépare très soigneusement le papier de son contenu, on recueille celui-ci dans un petit mortier de verre, on le broie finement et on le délaye dans 25 grammes de chloroforme, que l'on décante ensuite sur un petit filtre sans plis, préalablement séché à 100° et taré. On traite le résidu, de la même manière, par une seconde dose de chloroforme, en versant finalement sur le filtre le liquide et le résidu insoluble; avec de nouvelles quantités du même dissolvant, on lave le mortier ainsi que le filtre, et on entraîne avec soin sur celui-ci la totalité du produit. Le chloroforme ne dissout pas la morphine, mais dissout la narcotine; après le traitement précédent, continué jusqu'à ce que le liquide de lavage se volatilise sans résidu, on obtient donc la morphine dépouillée de narcotine. On sèche le filtre à 100°, et lorsque les pesées ne varient plus, son poids, diminué de la tare du papier, donne le poids de la morphine contenue dans la prise d'essai.

On compte ainsi comme morphine les traces de méconate de chaux entraînées, mais on admet que cette erreur en trop compense l'erreur en moins, occasionnée à l'origine par la légère solubilité de la morphine dans les liqueurs alcooliques.

Si l'on a recueilli les liqueurs chloroformiques, en les évaporant dans une capsule tarée, en desséchant le résidu à 100°, et en déterminant le poids de ce dernier, on a la proportion de narcotine contenue dans la prise d'essai.

L'eau peut être dosée dans l'opium, à la manière ordinaire, par la perte de poids subie pendant la dessiccation à 100°.

1660. Dosage de la quinine dans un quinquina. — La meilleure méthode analytique à suivre pour reconnaître la valeur d'un quinquina destiné à l'extraction de la quinine, consiste à appliquer en petit à ce quinquina les traitements en usage dans la fabrica-

n. Toutefois, cette pratique exige un poids assez important d'é-rce et, pour les usages ordinaires, il faut préférer des méthodes us imparfaites, mais applicables aux faibles quantités. La sui-nte (M. Carles) répond à ce dernier besoin.

On fait un échantillon moyen de l'écorce, de poids d'autant plus nsidérable que le quinquina est morceaux d'apparences plus erses; on le pulvérise finement, passe la poudre au tamis, a mêle avec soin et on en pèse prise d'essai de 20 grammes. teint de 10 à 12 grammes de x et on mélange l'hydrate rulent avec la prise d'essai, joutant 40 grammes d'eau; père dans une capsule en por-ne un peu large, et on agite un petit pilon. On dépose la le sur un bain-e, et on la chauffe à l'air, en agitant emment jusqu'à ccation complète roduit, c'est-à-dire u'à ce qu'il ne se ense plus trace de eur d'eau sur un ps froid exposé im-diatement au-des-s de la matière.

Fig. 368. — Dosage de la quinine.

Dans le mélange sec, les alcaloïdes ont été mis en liberté par la aux. On le pulvérise finement et on l'introduit dans une petite onge de verre (fig. 368), au-dessus d'un tampon de coton obtu-nt l'orifice inférieur. On tasse très légèrement la poudre, on la aintient avec un second tampon de coton, placé au-dessus, et on e l'allonge dans la position verticale, le tube qui la termine férieurement étant engagé dans un petit matras. On y verse sez de chloroforme pour imbiber toute la poudre, on bouche rifice supérieur et on laisse en contact pendant une demi-heure.

On ajoute alors une nouvelle dose de chloroforme et on ferme l'ampoule par un bouchon portant une encoche longitudinale. Le chloroforme pénètre peu à peu dans la masse, déplaçant celui qui imbibait la substance; celui-ci s'écoule chargé des alcaloïdes qu'il a dissous. On continue la lixiviation jusqu'à épuisement de la poudre, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'en évaporant quelques gouttes du chloroforme qui s'écoule, en reprenant le résidu par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et en ajoutant à la liqueur de l'eau chlorée puis de l'ammoniaque, il ne se produise plus de coloration verte. On verse alors de l'eau dans l'allonge pour déplacer le reste du chloroforme.

Les liqueurs chloroformiques réunies sont introduites dans un petit appareil distillatoire et distillées de manière à recueillir le chloroforme. Le résidu est constitué par un mélange d'alcaloïdes et de matières résineuses. On le traite, dans le vase où il s'est déposé, par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième, en chauffant au bain-marie pendant quelque temps. On verse le liquide acide sur un très petit filtre sans plis, en recueillant la liqueur claire dans une petite capsule de porcelaine; on chauffe de nouveau le résidu avec quelques grammes d'eau additionnée de 2 centimètres cubes d'acide au dixième, et on verse la seconde liqueur sur le même filtre; on recueille enfin les eaux de lavage du vase et du filtre. Les liqueurs réunies, formant ensemble de 30 à 40 centimètres cubes, sont portées à l'ébullition, puis additionnées d'ammoniaque, de façon à les saturer presque complètement, mais en leur laissant une réaction à peine acide au tournesol; on les abandonne enfin au refroidissement. Le sulfate de quinine basique cristallise en une masse aiguillée, qui, avec les bons quinquinas, envahit toute l'eau mère. On brise les cristaux avec une baguette, on les fait tomber sur un petit filtre sans plis, préalablement séché à 100° et taré, on les entraîne complètement de la capsule sur le filtre par quelques gouttes d'eau, qui servent ensuite à laver le produit égoutté; enfin, avec fort peu d'eau, on sépare les eaux mères; ces dernières, étant chargées de sulfate d'ammoniaque, retiennent peu de quinine. L'usage de la trompe et du cône de platine (§ 354) facilite beaucoup le lavage; celui-ci doit être fait exactement, pour éliminer le sulfate d'ammoniaque, mais avec fort peu de dissolvant, le sulfate de quinine étant très sensiblement soluble dans l'eau froide. On sèche le filtre à 100°

et on le pèse avec son contenu; le poids trouvé, diminué de la tare du filtre, donne le poids de sulfate de quinine sec fourni par 20 grammes d'écorce.

A 100° le sulfate de quinine basique ou officinal,

$$(C^{40}H^{24}Az^2O^4)^2, S^2H^2O^8 = 746,$$

a perdu la totalité de son eau de cristallisation (§ 1363). Pour exprimer le résultat en sulfate de quinine cristallisé,

$$(C^{40}H^{24}Az^2O^4)^2, S^2H^2O^8 + 14\,HO = 872,$$

il suffit de multiplier le chiffre trouvé par le rapport $\frac{872}{746} = 1,1689$. Enfin s'il s'agit de l'exprimer en quinine ($2\,C^{40}H^{24}Az^2O^4 = 648$), on le multiplie par $\frac{648}{746} = 0,8686$.

En opérant comme il vient d'être dit avec certains quinquinas riches en cinchonidine, certains quinquinas des Indes par exemple, le sulfate de cinchonidine cristallise partiellement avec le sulfate de quinine et fausse l'analyse. L'essai indiqué plus loin (§ 1661) renseigne aisément sur la présence de la cinchonidine dans le produit. Quant à la détermination des proportions du mélange des deux sulfates, on la fait en se servant du polarimètre.

1661. Essai du sulfate de quinine officinal. — La présence, fréquente aujourd'hui, de la cinchonidine dans les sulfates de quinine commerciaux, et la solubilité dans l'éther de cette base, rendent tout à fait insuffisant l'essai fondé sur l'insolubilité dans l'éther des bases des quinquinas, autres que la quinine. L'essai suivant (M. Kerner) est préférable.

Il est basé, d'une part, sur les différences de solubilité dans l'eau que présentent les sulfates des divers alcaloïdes des quinquinas, le sulfate de quinine étant de 7 à 10 fois moins soluble que les autres sulfates, et d'autre part sur des différences analogues relatives à la solubilité des bases libres dans l'eau ammoniacale.

Pour un essai qualitatif, on pèse 1 gramme de sulfate de quinine, on l'introduit dans un tube à essais bouché, avec 10 centimètres cubes d'eau, on agite vivement afin de mettre le sel en suspension dans le liquide, et on plonge le tube, pendant une demi-heure, dans de l'eau à une température comprise entre 12° et 15°. On agite de temps en temps pendant la durée du contact. On jette sur un très petit filtre, que l'on exprime finalement avec une baguette aplatie, pour faire sortir la quantité relativement grande de liquide qu'il retient. Avec une pipette jaugée, on prélève 5 centimètres cubes de liqueur claire, qu'on laisse tomber dans un tube à essais et qu'on additionne de 7 centimètres cubes exactement mesurés d'ammoniaque (D vérifiée = 0,96).

1662. Les composants, qu'il import
un vin, sont l'alcool, l'extrait, les cend
tartre et le glucose. On doit aussi évalu
vin a pu être plâtré.

Alcool. — Dans un mélange d'eau et d
un thermomètre suffisent pour la déter
mélange en alcool (voy. *Alcoométrie*, §
mélangés à l'alcool et à l'eau, constitu
pas de procéder aussi simplement quan
il est alors nécessaire de séparer, par
principes non volatils qui l'accompagne

On introduit dans un appareil distillat
§ 224, ou bien fig. 141, § 225, ou bien
volume mesuré du vin à analyser, 20
exemple, on lave le vase mesureur et on
vin, puis on distille. L'alcool est entraî
la distillation; l'expérience a montré que
il a distillé tout entier avec le premier
qu'avec les vins très alcooliques il est
distillation jusqu'à la moitié du volume
de recueillir directement le liquide con
graduée, laquelle servira pour mesurer
tillé, ainsi que pour déterminer le degré
la distillation dès qu'on a recueilli un vo
de l'eau au liquide jusqu'à rétablir le ni

teneur en alcool que le vin qui l'a fourni. Cette teneur est donnée par les tables de Gay-Lussac (§ 1220).

Il est encore préférable de former avec le liquide distillé 100 centimètres cubes seulement de liqueur alcoolique, de déterminer la force réelle du liquide obtenu, puis de diviser le résultat par 2; on a ainsi plus de sensibilité.

En soumettant le liquide distillé à une seconde distillation, après addition de 50 centimètres cubes d'eau de chaux et de 50 centimètres cubes d'eau, on fixe les acides volatils du vin, et on supprime la légère erreur qu'ils occasionnent. La mesure du degré alcoométrique se fait ensuite comme dans le cas précédent, en complétant un volume de 100 ou de 200 centimètres cubes (M. Pasteur).

1663. *Extrait.* — Avec une pipette jaugée, on mesure 25 centimètres cubes de vin, et on les introduit dans une petite capsule de platine de forme très basse, ou dans une capsule de porcelaine à fond plat, préalablement tarées. On chauffe la capsule sur un bain-marie à niveau constant, son fond touchant la surface du bain. L'évaporation s'effectue ainsi au voisinage de 100°; elle est cependant longue à terminer, et il faut de 6 à 7 heures pour que la capsule, essuyée puis refroidie dans un vase à dessécher, ne varie plus de poids. Ce résultat atteint, une pesée donne le poids de l'extrait fourni par 25 centimètres cubes de vin; le chiffre obtenu multiplié par 40 fait connaître le poids d'extrait sec rapporté au litre.

Pour les vins très chargés, il est préférable de n'opérer que sur 10 centimètres cubes.

1664. *Cendres.* — Quand on a opéré le dosage de l'extrait dans une capsule de platine, la même expérience peut être continuée pour avoir le poids des cendres. On chauffe d'abord modérément la capsule, afin de volatiliser la glycérine, puis on fait agir la flamme d'un brûleur de Bunsen, pour décomposer lentement les matières organiques; enfin on incinère, soit avec le même brûleur (§ 203), soit, et mieux encore, dans un fourneau à moufle (§ 209). Dans les deux cas, le point important est d'opérer l'incinération au rouge sombre, pour éviter de fondre les cendres, ce qui empêcherait de terminer aisément la combustion du charbon. On laisse refroidir dans un vase à dessécher et on pèse. Le poids de cendres trouvé, multiplié par 40, donne la quantité de cendres fournies par 1 litre de vin.

Les cendres des vins naturels, ou faiblement plâtrés, font effervescence

quand on les arrose de quelques gouttes d'acide azotique ; il n'en est pas de même pour celles d'un vin fortement plâtré.

1665. *Acidité.* — On entend par acidité l'ensemble des acides non saturés que contient le vin. On l'évalue d'ordinaire en acide sulfurique (SO^3, HO). Pour la déterminer, on mesure 10 centimètres cubes de vin, on les verse dans un vase à précipiter de 3/4 de litre, et on ajoute de 200 à 400 centimètres cubes d'eau, c'est-à-dire un volume d'autant plus grand que le vin est plus fortement coloré. On laisse tomber dans le mélange un nombre de gouttes déterminé de solution de phtaléine du phénol, qu'une expérience préalable a montré suffisant pour colorer nettement 1/2 litre d'eau légèrement alcalinisée. On titre alors les acides libres, au moyen d'une solution alcaline titrée, en s'arrêtant au moment où une goutte de cette solution fait apparaître la coloration rose de la phtaléine. La matière colorante du vin est en trop petite proportion dans la liqueur diluée, pour masquer le virage de l'indicateur.

On diminue le volume de solution alcaline trouvé, de celui qu'une expérience préalable a montré être nécessaire pour rougir un volume d'eau égal à celui employé, additionné du même nombre de gouttes de la solution de phtaléine. Le titre de la dissolution alcaline étant connu, on calcule comme à l'ordinaire (§ 1518) le poids de SO^3, HO correspondant au volume corrigé de la liqueur alcalimétrique qui a été saturée.

La phtaléine est ici préférable au tournesol comme indicateur ; elle vire plus nettement, en présence des sels neutres à acides organiques.

1666. *Tartre.* — L'insolubilité du bitartrate de potasse dans l'alcool éthéré permet de doser ce sel dans le vin (MM. Berthelot et de Fleurieu).

Dans un petit matras, on mélange 20 centimètres cubes de vin à analyser et 80 centimètres cubes d'un mélange à volumes égaux d'éther pur et d'alcool absolu ; on bouche le matras, on l'agite et on l'abandonne pendant quarante-huit heures. Le bitartrate de potasse est précipité. On décante le liquide sur un petit filtre sans plis, on lave le sel par décantation avec le moins possible du mélange d'éther et d'alcool à volumes égaux, en versant les liquides de lavage sur le filtre. Lorsque la liqueur filtrée est neutre au tournesol, on enlève le filtre de l'entonnoir et on l'introduit avec son contenu dans le matras, où l'on a laissé la plus grande partie du bitartrate de potasse ; le sel se dissout et, sur la liqueur colorée par du tournesol, en se servant d'une solution de potasse ou de baryte étendue et titrée (décime), on fait le dosage alcalimétrique du bitartrate. La réaction colorée est plus nette encore quand on se sert de la phtaléine du phénol comme indicateur.

t P le poids de la potasse (KO, HO = 56) neutralisée par le
rate de potasse ($C^8H^5KO^{12} = 188$) contenu dans 20 centi-
s cubes de vin; soit x le poids de bitartrate à déterminer.
$\frac{x}{P} = \frac{188}{56}$, et par suite $x = P\,\frac{188}{56} = P \times 3{,}3571$. En titrant
eau de baryte (BaO,HO = 85,5), on aurait $x = P\,\frac{188}{85{,}5}$, ou
$P \times 2{,}1988$. Enfin le poids de tartre contenu dans 1 litre
est égal à $50\,x$.

sque le vin a été plâtré, ce qui l'a fortement chargé de
, il faut éliminer préalablement cette dernière, qui pas-
en partie dans le précipité : opérant sur un volume déter-
de vin, on l'additionne d'un peu d'acétate de soude, puis
late d'ammoniaque; on sépare l'oxalate de chaux par filtra-
et en évaporant on ramène le liquide au volume du vin

cide tartrique total (acide libre et tartrate acide) se dose en
ant à 20 centimètres cubes de vin 2 ou 3 centigrammes
tate de potasse, quantité suffisante pour que l'alcali qu'elle
rme sature l'acide tartrique libre, puis en opérant, comme
demment, la précipitation du bitartrate de potasse par
r et l'alcool, et faisant le dosage acidimétrique.

différence entre le résultat de ce dosage et celui du précé-
est le poids de bitartrate de potasse qui équivaut à l'acide
que libre. Ce poids multiplié par le rapport $\frac{150}{188} = 0{,}7979$,
e celui de l'acide tartrique libre ($C^8H^6O^{12} = 150$).

7. *Glucose.* — Le sucre contenu dans le vin se dose au moyen du
cupro-potassique, préalablement titré par rapport au glucose (§ 1651).
commence par décolorer le vin. On en mesure 100 centimètres cubes, on
e goutte à goutte du carbonate de soude dilué, jusqu'à ce que la teinte
passe au violet, mais en évitant un accès de réactif. On ajoute ensuite
ammes de noir animal lavé (§ 742), et on concentre par l'ébullition jus-
50 centimètres cubes. On verse sur un filtre sans plis, on lave à l'eau
lée bouillante le noir animal, le matras et le filtre, puis, en diluant le
de filtré, on complète exactement 100 centimètres cubes, c'est-à-dire le
ne primitif.

r le vin ainsi préparé, on opère à la manière ordinaire (§ 1651) le do-
du glucose. Le chiffre trouvé, multiplié par 10, donne le poids du glucose
enu dans 1 litre de vin.

noir fixe toujours une petite proportion de glucose et tend à rendre le
ltat un peu faible; mais la présence dans le vin de matières réductrices

baryte (§ 1519) : 1 équivalent de sulfate de baryte (B
pondant à 1 équivalent de sulfate de potasse (KO
sulfate de baryte trouvé, multiplié par le rapport
poids du sulfate de potasse contenu dans la prise d'e

1669. *Acide salicylique.* — Pour rechercher la p
lique, on introduit environ 20 centimètres cubes de v
on les acidule par 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique
salicylique en liberté, on ajoute 20 centimètres cub
tube et on l'agite vivement : l'éther s'empare de l'
repos, on décante, au moyen d'une pipette, l'éther de
dans une capsule de porcelaine, et on le laisse s'é
l'abri du feu. On chasse les dernières traces d'éther
sur un bain-marie pendant quelques instants, puis o
perchlorure de fer dilué et dépourvu d'acide libre; l
licylique est dénoncée par le développement de la
du salicylate ferrique.

VII. — LAIT

1670. Les composants du lait, dont il imp
naître la proportion pour apprécier sa qua
la caséine, le sucre de lait, l'extrait sec et le

La détermination de la densité et celle de
que le lait fournit intéressent encore au même
l'examen microscopique permet d'observer
lait des globules de pus ou de sang, des m
être ensemencé, des matières étrangères inso

La *densité* se mesure, au moyen d'un aréom

pte de la température. La densité est généralement pro-
elle à la quantité d'extrait sec que fournit le lait. Le lait
est plus dense que le lait non écrémé. La densité
du lait de vache est 1,032.

me se sépare quand le lait est abandonné au repos à la
ure ordinaire. L'épaisseur de la couche de crème ainsi
'accroît avec la richesse du lait en beurre : c'est par la
de cette épaisseur, dans des conditions
que l'on apprécie la quantité de crème.
mètre de Chevalier, que l'on emploie
ut, est une éprouvette de 38 millimètres
tre, divisée en 100 parties égales, le
rieur, marqué 0, étant à 14 centimètres
On mélange avec soin le lait à essayer,
rnit le crémomètre jusqu'au trait 0, et
lonne au repos pendant 24 heures. On lit
uelle division correspond inférieurement
de crème qui s'est séparée. On admet
iffre trouvé donne en centièmes la teneur
.

Fig. 369.
Lactobutyromètre.

n lait de vache fournit ainsi de 9 à
èmes de crème.

me ne se sépare pas nettement du lait

Dosage du beurre. — 1° *Procédé de M. E.*
d. — Ce mode de dosage est basé sur la
ubilité du beurre dans un mélange formé
lcalinisé, d'alcool et d'éther. On y fait
n instrument particulier, le *lactobuty-*

rnier consiste en un tube de verre
, ouvert en T, fermé en T', de 10 à 11
es de diamètre et de 38 à 40 centimètres cubes de
La graduation comporte trois traits marqués L, E, A,
spondent à 10, 20 et 30 centimètres cubes de capacité ;
'espace EA étant divisé en 10 parties égales, on a mar-
'instrument, au delà de A, une division de capacité
lle de chacune des 10 divisions précédentes, c'est-à-dire

l'éther (D = 0,734 à 15°, éther dit *à 62 degr*
On bouche l'instrument et on agite pour sa
On achève alors de remplir le lactobutyrom
avec de l'alcool à 86 centièmes, sans s'inquié
qui a pu s'opérer. On bouche de nouveau e
pendant un temps suffisant pour mélanger
contenu du tube est ainsi rendu homogène e
légère opalescence ; il ne doit pas s'y sépar
albumino-caséeux. On plonge le tube ferm
à la température de 40° et on l'y abandonne
ticale, jusqu'à ce que la couche oléagineuse, q
face, n'augmente plus de volume ; cela exige
nutes. Il ne reste plus qu'à lire sur l'échelle
des petites divisions (dixièmes de centimètr
la matière grasse. On fait cette lecture de bas
comme repère supérieur le plan horizontal,
qui termine la couche butyreuse.

Le produit huileux ainsi séparé n'est pas
mélange de beurre et d'éther, dont la compo
quand on opère sans s'écarter des prescripti
L'expérience a établi que, à 40°, chaque di
cube de ce mélange contient 0^{gr},0233 de beu
donc le poids du beurre séparé ; mais d'autr
établi également que la liqueur de laquel
séparé, liqueur dont la composition et le volu

e avant qu'il donne une couche huileuse dans l'instru-
mais un lait aussi pauvre en beurre n'est pas acceptable
a consommation. La teneur moyenne du lait de vache en
e est voisine de 40 grammes par litre.

2. 2° *Procédé de M. Adam.* — Par cette méthode, on isole
rre et on le pèse.

prépare d'abord les liqueurs suivantes:
ol ammoniacal : Dans une carafe jaugée
itre, verser 833 centimètres cubes d'alcool
entièmes, puis 30 centimètre cubes d'am-
que (D = 0,925), et compléter avec de
e volume de 1 litre.
le acétique à 15 pour 100 : Mesurer 150
ètres cubes d'acide acétique cristallisable,
diluer à l'eau distillée jusqu'au volume de

ueur normale : Mélanger 100 volumes d'al-
mmoniacal avec 110 volumes d'éther pur,
l'eau.
père dans une sorte d'ampoule à robinet
70), de 50 à 60 centimètres cubes de capa-
n mesure avec une pipette jaugée 10 cen-
es cubes de lait et, après avoir fermé le ro-
de l'ampoule, on les laisse tomber dans
i. Au moyen d'une burette, on verse dans
oule 22 centimètres cubes de liqueur nor-
on bouche solidement l'orifice supérieur A,
agite en faisant basculer l'appareil un grand
re de fois. Le liquide finit par devenir
gène et translucide. On suspend alors l'ampoule dans
sition verticale et on la laisse immobile. Après cinq à
inutes, son contenu s'est séparé en deux couches : l'une
supérieure et limpide, contenant le beurre; l'autre R*m*,
ieure et opaline, contenant tous les autres principes du
Entr'ouvrant le robinet R, on laisse écouler presque com-
ment la couche opaline dans un vase jaugé de 100 cen-
tres cubes; on roule rapidement l'appareil autour de son
on lui donne quelques secousses et on l'abandonne de nou-

FIG. 370.
Ampoule à robinet pour le dosage du beurre.

veau au repos. On décante par le robinet R la nouvelle couche opaline qui s'est formée, et on recommence plusieurs fois les mêmes manœuvres. Enlevant ensuite le bouchon A, on verse dans l'ampoule une vingtaine de centimètres cubes d'eau, en les laissant glisser sur la paroi de verre, pour entraîner la liqueur opaline qui y adhère. Après un nouveau repos, on enlève cette seconde liqueur aqueuse comme la première, à laquelle on la réunit; toutes deux serviront au dosage de la caséine et des autres principes (§ 1674). Quant à la solution éthéro-alcoolique de beurre, on la fait écouler dans une capsule de porcelaine tarée; on entraîne par des lavages pratiqués avec peu d'éther, ce qui est resté sur les parois de l'ampoule, et on réunit la totalité du beurre et des dissolvants dans la capsule. On évapore le contenu de celle-ci, d'abord à l'air libre, pour n'avoir pas à craindre la combustion des vapeurs d'éther, puis au bain-marie pour chasser les dernières traces; on a soin d'éviter toute ébullition, qui entraînerait des pertes par projection. Quand la capsule n'exhale plus aucune odeur d'acide acétique, on la pèse : le poids trouvé, diminué de la tare de la capsule, est le poids du beurre fourni par 10 centimètres cubes de lait. Le résultat rapporté au litre est donc 100 fois plus grand.

1673. Dosage de la caséine, de l'albumine et du sucre de lait. — 1° *Procédé ordinaire.* — On mesure à la pipette jaugée 20 centimètres cubes de lait, on les dilue jusqu'à 100 centimètres cubes, on ajoute 10 gouttes d'acide acétique cristallisable, on agite et on laisse déposer. L'acide coagule la caséine et celle-ci se sépare entraînant le beurre. On verse le tout sur un petit filtre sans plis, séché à 100° et taré; le petit-lait traverse le filtre. On entraîne tout le coagulum sur le filtre avec de l'eau distillée, et on lave le filtre avec son contenu, en réunissant les eaux de lavage au petit-lait. On sèche le filtre sans le sortir de l'entonnoir, puis on l'épuise à l'éther jusqu'à élimination complète de la matière grasse. Cette dernière pourrait d'ailleurs être dosée par évaporation de la solution éthérée et fixation du poids du résidu. Après épuisement, on sèche le filtre à 100° et on le pèse; en diminuant le poids trouvé de la tare du papier, on a le poids de la *caséine* contenue dans 20 centimètres cubes de lait; en multipliant ce dernier poids par 50, on rapporte le résultat au lit

neur moyenne du lait de vache en caséine est 43 grammes
itre.

petit-lait et les eaux de lavage, recueillis lors du dosage de
éine, ont été reçus dans un vase à précipitations chaudes. On
à l'ébullition, que l'on maintient pendant une minute envi-
l'*albumine* se coagule. On laisse déposer pendant quelques
ts. On décante le liquide sur un filtre sans plis, préalable-
séché à 100° et pesé, puis on y verse l'albumine coagulée
même. On lave le vase à l'eau distillée, en faisant passer sur
re toute la matière insoluble, puis on achève le lavage de
mine avec de l'alcool faible. On sèche le filtre à 100° et on
e. Le poids d'albumine trouvé, déduction faite de la tare du
étant multiplié par 50, donne la quantité de ce corps exis-
dans 1 litre de lait. Il y a généralement de 3 à 11 grammes
mine dans 1 litre de lait de vache.

évapore au bain-marie toutes les liqueurs provenant du
ment précédent, et, après refroidissement, on en forme exac-
t 200 centimètres cubes. Opérant avec cette solution comme
é dit pour le dosage du sucre de lait, sur 10 centimètres
de réactif cupro-potassique (§ 1656), et tenant compte dans
lculs de ce fait que les 200 centimètres cubes de liqueur
sentent 20 centimètres cubes de lait, on détermine la pro-
n du sucre de lait. Cette proportion est, en moyenne, de
ammes par litre, dans le lait de vache.

dosage peut être fait directement avec le lait non traité ; dans
, il est nécessaire de le diluer au cinquième.

. 2° *Procédé de M. Adam.* — Le liquide opalin, séparé de la solution
alcoolique de beurre (§ 1672), et réuni aux eaux de lavage de cette so-
est additionné de 2 centimètres cubes d'acide acétique à 15 pour 100,
lué jusqu'au volume de 100 centimètres cubes, et agité. Peu à peu la
, coagulée par l'acide acétique, se sépare. On verse le tout sur un petit
ans plis, séché à 100° et pesé ; on entraîne, par de l'eau distillée, tout
gulum sur le filtre et on le lave à l'eau, jusqu'à élimination complète du
ait ; on récolte séparément celui-ci et les eaux de lavage.
aséine étant bien lavée, on enlève le filtre de l'entonnoir, on l'étale
en deux sur du papier buvard, on l'aplatit pour disposer la matière
che mince, c'est-à-dire sous une forme propre à favoriser la dessicca-
on sèche à 100° et on pèse. Le poids de la caséine, obtenu en tenant
e de la tare du filtre, correspond à 10 centimètres cubes de lait ; on le
plie par 100 pour le rapporter au litre. Dans ce traitement, la matière

grasse ayant été éliminée avant la coagulation, il n'y a pas lieu de s'en occuper.

Enfin, le lactose est dosé au moyen du réactif cupro-potassique (§ 1656) dans le petit-lait séparé tout d'abord de la caséine coagulée, et recueilli sans mélange avec les eaux de lavage. On admet que 100 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à 10 centimètres cubes de lait; cela n'est pas tout à fait exact, le volume de la caséine coagulée ayant été compté dans les 100 centimètres cubes.

1675. Extrait sec. — On désigne ainsi la somme des substances non volatilisables au-dessous de 100°. Avec une pipette jaugée, on mesure exactement 10 centimètres cubes de lait, et on les laisse écouler dans une capsule de porcelaine ou de platine, à fond large, préalablement tarée. On chauffe la capsule sur un bain-marie, pour chasser la plus grande partie de l'eau, et on poursuit la dessiccation à l'étuve, jusqu'à poids constant. Il est nécessaire que la température de l'étuve reste inférieure à 100° (95° environ) pour éviter l'altération et la coloration du résidu. Le chiffre de la dernière pesée, diminué de la tare de la capsule, puis multiplié par 100, donne le poids d'extrait sec fourni par 1 litre de lait.

On admet généralement que le lait de vache normal donne, en moyenne, 130 grammes d'extrait sec par litre.

1676. Cendres. — L'extrait sec, préparé dans une capsule de platine, peut être ensuite incinéré. On chauffe doucement d'abord, pour carboniser la matière organique, puis on incinère à la manière ordinaire, en ayant soin de ne pas dépasser le rouge sombre; il faut, en effet, éviter la volatilisation du chlorure de sodium, qui se trouve en quantité notable dans les cendres, et aussi la fusion de ces dernières. Le résultat est d'ordinaire voisin de 7 grammes par litre.

VIII. — URINE

1677. Les principaux corps dont il est nécessaire de s'occuper dans l'analyse des urines sont l'urée, les chlorures, les phosphates, l'acide urique, l'albumine, le glucose, les principes biliaires. Les quatre premiers corps existent normalement dans l'urine; les autres sont des produits pathologiques.

1678. Urée. — L'urine normale contient de 15 à 25 grammes d'urée par litre; l'urine pathologique en contient des quantités très différentes, dont la détermination fournit au médecin un renseignement important.

La méthode de dosage la plus usitée est basée sur l'action exercée à froid sur l'urée par l'hypobromite de soude. Ce réactif

a été indiqué en premier lieu pour cet usage par M. Knop, mais on avait employé auparavant, dans le même but, les hypochlorites qui agissent plus lentement (Wœhler). La réaction qu'il produit est, semble-t-il, la suivante :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 3\,BrO,NaO = 3\,NaBr + 2\,H^2O^2 + C^2O^4 + 2\,Az.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad 4\text{ vol.} \quad 4\text{ vol.}$$

Cependant Lecomte a montré, en opérant avec l'hypochlorite de soude, que la décomposition ainsi formulée correspond à un dégagement de 37,3 centimètres cubes d'azote, à 0° et à la pression 0m,760, pour 1 décigramme d'urée, tandis qu'on en recueille seulement 34 centimètres cubes. Il en est de même quand on emploie l'hypobromite de soude, et c'est sur cette donnée expérimentale que l'on se fonde dans la pratique, en laissant de côté le chiffre théorique.

La solution d'hypobromite est employée à divers états de concentration. La formule suivante donne un réactif qui convient dans tous les cas : on mesure 170 centimètres cubes d'eau et 60 centimètres cubes de lessive de soude (D = 1,33, *lessive des savonniers*); on les mélange et on ajoute à la liqueur froide, en agitant, 7 centimètres cubes de brome. Le liquide jaune obtenu contient de l'hypobromite, du bromure et du bromate; il s'altère spontanément, soit en dégageant de l'oxygène, soit en se chargeant progressivement de bromate. On peut cependant le conserver pendant un mois et plus, dans un flacon bouché à l'émeri, sans qu'il ait cessé de pouvoir être utilisé. La solution d'hypobromite étant fortement chargée d'alcali libre, ce dernier fixe le gaz carbonique formé dans la réaction sur l'urée, en même temps que l'azote, de telle sorte que ce dernier se dégage seul sous forme de gaz.

Quant aux appareils dans lesquels on opère la réaction de l'hypobromite de soude sur l'urine et le mesurage de l'azote dégagé, ils sont fort nombreux, d'autant plus nombreux que les différences qui les séparent portent bien souvent sur un détail sans importance. Nous parlerons seulement de deux d'entre eux.

1679. *Uréomètre de M. Yvon.* — Cet instrument, l'un des premiers en date, oblige à opérer sur la cuve à mercure, mais il permet d'atteindre un résultat d'une certaine précision. Il se

compose d'un tube de verre (fig. 371), de 40 à 45 centimètres de longueur et de 10 à 11 millimètres de diamètre ; il est partagé en deux parties par un robinet de verre R, situé à 10 centimètres environ de l'une des extrémités. Il porte deux graduations, en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, qui partent toutes deux du robinet. On le manœuvre sur une cuve à mercure ABC, de forme spéciale permettant d'enfoncer dans le mercure la plus longue partie de l'instrument, jusqu'au robinet R. Si l'on enfonce verticalement l'appareil dans la cuve, le robinet étant ouvert, le tube se remplit de mercure jusqu'au-dessus de R, et si, après avoir fermé le robinet, on soulève l'uréomètre, le compartiment inférieur reste garni de mercure, la totalité de l'air ayant été expulsée. Pour opérer, on introduit 1 centimètre cube d'urine dans le compartiment inférieur, préalablement garni de mercure. A cet effet, et dans le but de diminuer les erreurs de mesurage, on dilue l'urine de 4 fois son volume d'eau; on prend 20 centimètres cubes d'urine et on les dilue ensuite jusqu'à 100 centimètres cubes; on introduit ensuite 5 centimètres cubes du mélange dans le compartiment supérieur RO. Soulevant un peu l'instrument, et ouvrant très doucement le robinet, on fait pénétrer le

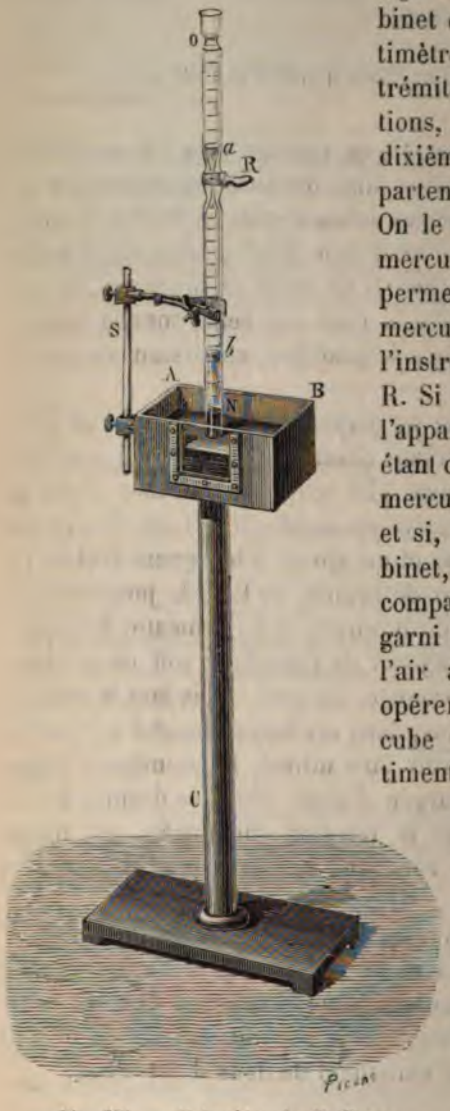


Fig. 371. — Uréomètre de M. Yvon.

uide dans la partie inférieure, la colonne mercurielle inté-ure produisant une aspiration, que l'on augmente ou diminue soulevant plus ou moins l'instrument. On fait passer tout le quide à travers le robinet, mais on évite avec soin l'en-înement de l'air. On verse ensuite dans le compartiment périeur, de manière à laver ses parois, 2 ou 3 centimètres es de lessive de soude diluée au dixième, et, par la même œuvre que précédemment, on réunit ce second liquide remier, dans le grand compartiment. On verse enfin en le l'hypobromite de soude, on en fait passer 8 ou 9 cen-tres cubes, c'est-à-dire un excès, dans l'espace contenant ne, et on ferme le robinet. La réaction se produit immédia-nt et de l'azote se dégage; ce gaz ne peut cependant a pper par le robinet ouvert, pendant le mouvement d'entrée hypobromite, parce que, le niveau du mercure étant tenu élevé dans l'appareil que dans la cuve, la pression est infé-e à celle de l'atmosphère dans le compartiment inférieur; rait plutôt à craindre de laisser pénétrer de l'air par le et, si l'on n'avait eu soin de verser en OR plus de réactif n'en faut. Fermant exactement, avec le doigt et sous le re, l'orifice qui termine le bas de l'uréomètre, on enlève ci de la cuve, on l'agite, ce qui mélange les liquides et ter-la réaction, et on le replace aussitôt dans sa position pre-. Si l'hypobromite a été employé en excès, ce qui est ensable, le liquide aqueux reste coloré en jaune; sinon, on troduire encore 1 ou 2 centimètres cubes d'hypobromite ter de nouveau.

pération terminée, on bouche avec le doigt l'orifice infé-et on transporte l'uréomètre sur une terrine pleine d'eau; on enlève le doigt, le mercure et le liquide alcalin tombent nd de la terrine, à cause de leurs fortes densités, et sont lacés dans le tube RN par de l'eau. Il ne reste plus qu'à faire ider les niveaux de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur, puis à le volume n occupé par l'azote.

e volume n a été mesuré sur du gaz saturé d'humidité, à une pérature quelconque t, qu'on détermine en plongeant un ther-nètre dans l'eau où s'opère le mesurage, et sous la pression métrique actuelle H, qui peut également être mesurée; il est essaire de ramener ce volume par le calcul à la température

de 0° et à la pression de 760^{mm}, ainsi que de faire la correction de l'erreur due à l'intervention de la vapeur d'eau. Désignons par f la tension de la vapeur d'eau, donnée par les tables, pour la température t; la pression à laquelle se trouvait l'azote lorsqu'on a mesuré n était $(H-f)$; le volume corrigé V sera donc $V = n\frac{1}{1+0{,}00367t} \times \frac{H-f}{760} = \frac{n(H-f)}{(1+0{,}00367t)760}$.

Comme on sait que le volume d'azote fourni par 0^{gr},1 d'urée est 34 centimètres cubes (§ 1678), la proportion $\frac{34}{0{,}1} = \frac{V}{x}$, dans laquelle x est le poids en grammes de l'urée contenue dans 1 centimètre cube d'urine, donne $x = \frac{0{,}1\,V}{34}$. Par litre d'urine, le poids d'urée sera 1000 fois plus grand, soit $\frac{100\,V}{34}$.

Il est possible de se dispenser de la détermination de la température et de la pression barométrique, ainsi que des calculs de correction, en faisant dans les mêmes conditions une seconde expérience au moyen d'une solution titrée d'urée. Pour préparer celle-ci, on dissout dans l'eau 1 gramme d'urée pure et sèche, et on complète 500 centimètres cubes; on mesure à la pipette jaugée 5 centimètres cubes de cette liqueur, soit 0^{gr},01 d'urée, et on opère sur eux comme on l'a indiqué plus haut pour l'urine. Soit k le volume d'azote trouvé dans les mêmes circonstances de température et de pression que pour l'urine. On a dès lors $\frac{k}{0{,}01} = \frac{n}{x}$, et par suite $x = \frac{n \times 0{,}01}{k}$. Le poids d'urée contenu dans 1 litre est donc $1000x = \frac{10n}{k}$.

En même temps que l'urée, l'urine renferme d'autres matières azotées qui dégagent de l'azote sous l'action de l'hypobromite de soude : la créatine, la créatinine et l'acide urique sont dans ce cas. Si donc on veut avoir un résultat exact, il faut éliminer ces différentes substances, qui, il est vrai, sont d'ordinaire peu abondantes. D'ailleurs, leur influence est en réalité plus faible que leur composition donnerait à le penser, parce que le dosage de l'urée par l'hypobromite est rapidement fait, tandis que les substances précitées ne dégagent leur azote qu'avec lenteur.

Lorsque du glucose ou du sucre existent dans l'urine analysée, l'urée dégage par l'hypobromite la totalité de l'azote qu'elle renferme (M. Méhu). Ce fait curieux ne doit pas être perdu de vue dans une analyse de ce genre, les urines sucrées se rencontrant fréquemment. Il peut même être mis à profit. Si, en effet, au

moment de faire un dosage, on ajoute à l'urine, dans l'instrument, 2 centimètres cubes d'une solution contenant 30 grammes de sucre pour 100 centimètres cubes, l'azote se dégage dans la proportion de $37^{cc},3$ par décigramme d'urée. C'est donc ce coefficient 37,3, et non le coefficient 34, que l'on doit faire intervenir dans les calculs. Ce mode opératoire a l'avantage d'être général et de s'appliquer à toutes les urines, qu'elles soient ou non sucrées.

1680. *Uréomètre de M. Régnard.* — La même méthode est appliquée le plus souvent aujourd'hui au moyen d'un autre appa-

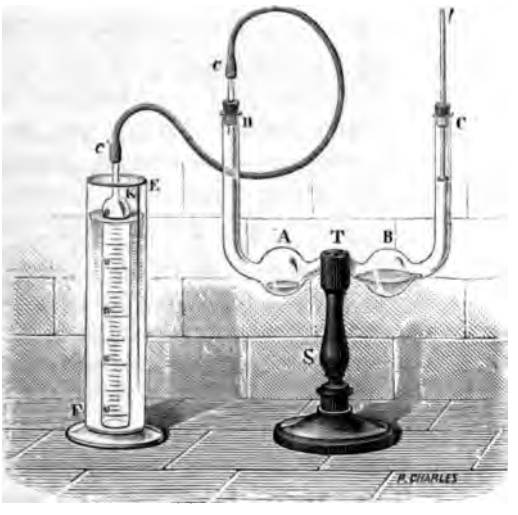


Fig. 372. — Uréomètre de M. Régnard.

reil fort simple (fig. 372). Ce dernier consiste en une petite cloche graduée K, plongée dans une éprouvette à pied EF, jouant le rôle de cuve à eau. La cloche, dont la division marquée 0 est à une certaine distance du sommet, se termine vers celui-ci par un ajutage, qu'un tube de caoutchouc *c'c* relie à un tube en U, à deux boules et de forme particulière DABC. En D le tube à deux boules est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par le tube à gaz auquel est fixé le caoutchouc *cc'*; en C, il est fermé par un bouchon, que traverse une baguette de verre plein ; les deux boules, B et A, sont séparées l'une de l'autre par un tube relevé en col

de cygne, dont la courbure empêche un liquide contenu dans l'une des boules de se mélanger au liquide de l'autre, lorsque l'appareil est dans la position normale.

D et C étant ouverts, on verse de l'eau dans l'éprouvette jusqu'au niveau du 0 de la cloche; on laisse tomber par D, dans la boule A, 2 centimètres cubes d'urine, exactement mesurés à la pipette jaugée, puis par C, dans la boule B, un excès d'hypobromite de soude, et on bouche avec soin les deux branches du tube. Cette dernière opération ayant quelque peu comprimé l'air dans l'appareil, en faisant glisser la baguette de verre dans le bouchon D, on rétablit la concordance des niveaux dans la cloche et dans l'éprouvette. On incline alors le tube DABC, de manière à faire écouler dans l'urine l'hypobromite qui passe par la branche recourbée. Une effervescence se produit, et le gaz, arrivant dans la cloche, y fait baisser le niveau de l'eau. On agite le tube à boules pour favoriser la réaction. Il est nécessaire que, le dégagement gazeux ayant cessé, le mélange ait la couleur jaune qui dénote un excès d'hypobromite; sinon l'opération devrait être recommencée avec une plus grande quantité de réactif. On soulève la cloche jusqu'à rétablissement de l'égalité du niveau intérieur avec le niveau extérieur, et on lit le volume marqué par la division à laquelle se fixe ce niveau; l'opération doit être faite en saisissant la tubulure de la cloche avec une pince en bois et non avec la main qui échaufferait le gaz. Soit n le volume du gaz dégagé. Il est indispensable, pour calculer le résultat, de faire subir à ce volume les corrections de température, de pression et d'humidité, rappelées plus haut (§ 1679), ou de faire, dans les mêmes circonstances de température et de pression, une opération comparative avec une solution titrée d'urée.

1681. Chlorures et phosphates. — Le dosage du chlore dans l'urine peut être fait directement par l'azotate d'argent, après acidulation à l'acide azotique, à cause des propriétés réductrices de certains principes qui se trouvent : l'argent réduit se mêlerait au chlorure. On évapore 100 centimètres cubes d'urine; quand ils sont ramenés à un petit volume, on fait passer le résidu dans une capsule de platine, on ajoute les eaux de lavage du premier vase, puis un peu de potasse caustique; enfin on évapore et on incinère en évitant de chauffer trop fortement. On reprend les cendres alcalines par l'eau, et, dans la liqueur filtrée, on dose le chlore par les méthodes habituelles (§ 1528 ou § 1529).

Lorsque l'urine est faiblement colorée, l'acide phosphorique peut y être dosé

directement avec une liqueur titrée d'urane (§ 1537), en opérant sur 50 centimètres cubes d'urine, additionnés de 5 centimètres cubes d'acétate de soude. Quand, au contraire, la coloration est trop marquée, il faut isoler d'abord l'acide phosphorique, sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien (§ 1536), puis peser le pyrophosphate de magnésie que fournit celui-ci ou le titrer à l'urane (§ 1538).

1682. Acide urique. — La présence de l'acide urique peut être caractérisée par la transformation de ce corps en *murexide*. On évapore à sec une certaine quantité d'urine, 20 ou 30 centimètres cubes, dans une capsule de porcelaine, on ajoute 12 à 15 gouttes d'acide azotique, puis autant d'eau, et on chauffe doucement. Il se produit une réaction vive. On dessèche le produit au bain-marie bouillant, en l'étalant sur les parois de la capsule; il devient jaune clair, puis rougit un peu, surtout si l'on chauffe ensuite avec précaution à feu nu pour chasser les dernières traces d'acide. On fait tomber sur les parois de la capsule encore chaude une goutte d'ammoniaque : on voit aussitôt se développer la belle coloration rouge violacée de la murexide.

Pour doser l'acide urique dans une urine, on opère sur 200 grammes de cette urine. On concentre le liquide au bain-marie, pour le réduire au tiers de son volume primitif, on ajoute 6 grammes d'acide chlorhydrique pur et fumant, on mélange et on laisse refroidir. Après vingt-quatre heures, l'acide urique, mis en liberté par l'acide minéral, se dépose sous la forme d'une poussière cristalline, plus ou moins colorée. On décante le liquide sur un petit filtre sans plis, desséché à 100° et pesé, puis on entraîne le précipité sur le filtre avec le moins d'eau froide possible, préalablement aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique. En terminant par un lavage à l'alcool, on débarrasse l'acide urique de la plus grande partie des matières colorantes, ainsi que de l'acide hippurique et de l'acide chlorhydrique qu'il retenait. On sèche le filtre à 100° et on le pèse.

L'acide urique étant légèrement soluble dans l'eau, on corrige l'erreur due à cette propriété en ajoutant au poids trouvé $0^{gr},0045$ par 100 centimètres cubes de la totalité des liqueurs dont on l'a séparé.

1683. Albumine. — Pour reconnaître si une urine est albumineuse, on l'acidule par un peu d'acide acétique, on la filtre s'il est nécessaire, et on en porte quelques centimètres cubes à l'ébullition dans un tube à essais. Vers 75°, la coagulation de l'albumine commence; elle est complète à 100°. Si la liqueur reste limpide, il n'y a pas d'albumine.

Pour doser l'albumine, on acidule franchement l'urine par quelques gouttes d'acide acétique, afin d'empêcher les phosphates terreux de se précipiter après l'expulsion par la chaleur de l'acide carbonique qui les dissout, et on la filtre. On opère sur des quan-

tités fortes ou faibles suivant que le coagulum a été très faible ou très fort lors de l'essai qualitatif; dans le second cas, on étend l'urine de son volume d'eau. Le plus souvent on mesure 100 centimètres cubes d'urine acidulée et filtrée, et on les tient en ébullition pendant une minute, dans un vase à précipitations chaudes. On verse le produit sur un petit filtre sans plis, séché à 100° et taré. On lave avec de l'eau distillée et on entraîne toute l'albumine sur le filtre; enfin on lave le filtre et son contenu, d'abord à l'eau distillée, puis avec un peu d'alcool, qui enlève certaines matières étrangères, insolubles dans l'eau. Le filtre étant égoutté, on le dépose pendant quelque temps sur un papier buvard, pour l'essorer, et on le sèche à l'étuve à 100°, jusqu'à ce que, après refroidissement dans le vase à dessécher, il ne varie plus de poids. Le chiffre de la dernière pesée, diminué de la tare du filtre, donne le poids d'albumine contenu dans la prise d'essai. On ne doit jamais arriver à peser 1 gramme d'albumine; le coagulum serait alors trop volumineux et difficile à laver.

1684. Glucose. — La présence du glucose dans une urine se reconnaît aisément au moyen du réactif cupro-potassique. L'urine essayée doit être filtrée, si elle n'est pas absolument limpide. On chauffe dans un tube à essais 5 centimètres cubes environ de réactif, et on les maintient en ébullition pendant une minute; quand on a constaté ainsi que ce liquide ne se trouble pas et que, par conséquent, le réactif n'est pas altéré, on fait arriver à sa surface, en versant contre la paroi du tube, quelques gouttes d'urine; si cette dernière contient du glucose, il se forme au-dessus du réactif bleu et chaud une couche verdâtre, qui passe bientôt au jaune, puis au rouge. Si la réaction est négative, avant de déclarer le glucose absent, on ajoute encore un peu d'urine, et on chauffe la partie supérieure de la colonne liquide. Si, dans ces conditions, on n'observe aucune réduction, il n'y a pas de glucose dans l'urine.

Quant au dosage du glucose dans l'urine au moyen du réactif cupro-potassique, on le pratique comme sur une solution aqueuse de glucose (§ 1651). Toutefois, pour avoir un résultat précis, il est nécessaire de ne pas opérer directement sur des urines fortement sucrées, contenant plus de 1 pour 100 de glucose, par exemple. Un premier titrage ayant donné un résultat corres-

à une proportion de glucose supérieure à cette limite, il faut dre l'urine de 2 ou 3 fois son volume d'eau, et opérer le ge avec la liqueur diluée.

5. Acides et pigments biliaires. — Les *acides biliaires*, l'acide cho- et l'acide choléique, passent dans l'urine au cours de certaines affections. s caractérise par la réaction colorée qu'ils donnent avec le sucre et e sulfurique (M. Pettenkofer). On se sert d'une liqueur formée de ie de sucre de canne et de 4 parties d'eau. Quand, à une solution des biliaires, libres ou salifiés, on ajoute quelques gouttes du liquide sucré dent, puis la moitié ou les deux tiers de son volume d'acide sulfurique ntré et qu'on agite, il se développe une coloration rouge, qui passe t au pourpre. La réaction ne se manifeste nettement que vers 60°, tem- ure que le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau suffit d'ordinaire à ire; à une température plus élevée, le mélange brunit. Cette réaction pas absolument propre aux acides de la bile, mais les autres substances donnent ne se rencontrent pas d'ordinaire dans les urines. D'autre elle est empêchée par les corps oxydants, ainsi que par l'albumine; dernière doit donc être séparée préalablement, par coagulation à l'ébul- et filtration, si l'on veut agir directement sur l'urine, mode opératoire anque d'ailleurs de sensibilité.

r rechercher les acides biliaires dans l'urine par une méthode plus sen- qu'en traitant directement ce liquide, on évapore à sec 500 centimètres d'urine, on reprend le résidu par l'alcool fort, qui laisse insoluble la grande partie des sels. On distille la liqueur alcoolique, et on évapore ouveau à sec au bain-marie, puis on reprend le produit solide par ol absolu. Après avoir filtré et évaporé à siccité, on dissout le résidu vaporation dans l'eau distillée. On précipite complètement la solution e sous-acétate de plomb, mais en évitant un excès de précipitant : il pare du cholate et du choléate de plomb avec d'autres produits. On ille le précipité sur un filtre, on l'essore et on l'épuise par l'alcool lant, qui dissout seulement le cholate et le choléate de plomb. On ajoute liqueur alcoolique du carbonate de soude, qui sépare le plomb à l'état rbonate, on évapore à siccité au bain-marie, et on reprend par un peu pour dissoudre le cholate et le choléate de soude. C'est sur la dernière ur ainsi obtenue que l'on cherche à produire la réaction caractéristique, e sucre et l'acide sulfurique.

réaction qui permet de reconnaître le plus commodément les *matières antes* de la bile, bilirubine, biliverdine, bilifuscine et biliprasine, est e sur l'emploi de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses (Gmelin). lace cet acide dans un verre à pied, et on fait arriver à la surface du if, en versant sur les parois du verre et sans mélanger, une couche urine à essayer. Après quelques secondes, en présence des pigments ires, on observe une série de couches liquides, de colorations variées, se succèdent de haut en bas dans l'ordre suivant : vert, bleu, violet, e et jaune. Bientôt le mélange s'effectue et le phénomène disparaît. La

à celui de l'azote, bien que les méthodes d
l'effectue aient été exposées, il présente, a
l'analyse des engrais azotés, certaines partic
cessaire d'examiner.

Tout d'abord, quelle que soit la nature de
quantité totale d'azote qu'il renferme peut t
minée par la méthode de M. Dumas (§ 1635)
méthode modifiée (§ 1536). C'est là un poin
procédé d'analyse est d'une application lab
De plus, il importe de savoir sous quelle forr
dans l'engrais : azotates, sels ammoniacaux et
azotées, ou, comme on dit souvent, *azote ni*
niacal et *azote organique*. La méthode de M
trapp, modifiée par M. Péligot (§ 1638), est
application facile; mais, si elle permet de dos
cal et l'azote organique, elle ne change en a
quantité variable, faible le plus souvent, d'az
les fois qu'il n'y a pas d'azote nitrique dans l'
elle peut donc être appliquée avantageusemer

Pour rechercher la présence des azotates
prend quelques grammes de celui-ci, on les
filtre et on essaye si la liqueur, additionnée d'a
décolore l'indigo à l'ébullition (§ 1510). Dans
est positive, il faut doser l'azote en volume;
tive, l'analyse peut être faite à la chaux sodée

Lorsqu'on applique cette seconde méthode
nant des sels ammoniacaux, à un guano, par

la recouvrant aussitôt de chaux sodée, et c'est dans le tube lui-même que l'on fait le mélange : on y introduit une tige de cuivre rouge, terminée par une sorte de tire-bouchon, et on agite les matières en tournant la tige autour de son axe; on achève immédiatement après de remplir le tube, en se servant de la chaux sodée ajoutée, pour retenir les traces de substance que la tige métallique tend à entraîner au dehors lorsqu'on la sort du tube.

Quelquefois on dose séparément l'azote organique et l'azote ammoniacal. A cet effet, à une prise d'essai, $0^{gr},50$ par exemple, préalablement délayée dans un peu d'eau, on ajoute 1 gramme de magnésie calcinée, on agite et on évapore à siccité au bain-marie, jusqu'à ce que la capsule refroidie ne varie plus de poids: la magnésie a chassé l'ammoniaque sans dégager l'azote des matières organiques. On ajoute dans la capsule de la chaux sodée concassée, et on broie en se servant d'un pilon pour entraîner avec la chaux sodée la totalité du résidu; on introduit le mélange dans un tube à analyses, et on y ajoute la chaux sodée avec laquelle on nettoie soigneusement la capsule et le pilon; on opère enfin le dosage de l'azote organique suivant le procédé de M. Péligot.

ERRATA

Page 635, treizième ligne, *au lieu de* carbonate de zinc, *lisez* sulfate de zinc.

— 738, septième ligne, *au lieu de* $PtCl^2 = 168$, *lisez* $PtCl^2 = 170$.

— 833, vingt-septième ligne, *au lieu de* avec 10 équivalents d'eau, *lisez* avec équivalents d'eau.

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE .....

LIVRE PREMIER

INSTRUMENTS ET PROCÉDÉS D'UN USAGE GÉNÉRAL

CHAPITRE PREMIER. — **Poids et mesures**, 1. — 1. Détermination des
— 2. Détermination des volumes, 21. — 3. Détermination des longueurs,

CHAP. II. — **Division**, 41. — 1. Division mécanique, 41. — 2. Pul
chimique, 45.

CHAP. III. — **Emploi de la chaleur**, 47. — 1. Chauffage direct, 47. —
FAGE AU CHARBON, 47. — B. CHAUFFAGE AU GAZ, 54. — C. Chauffages div
2. Chauffage indirect, 83. — A. INTERMÉDIAIRES SOLIDES, 83. — B. INTER
LIQUIDES, 85. — C. INTERMÉDIAIRES GAZEUX, 91. — 3. Réfrigération, 95.
FRIGÉRATION PAR ÉCHAUFFEMENT D'UN CORPS FROID, 95. — B. RÉFRIGÉRA
CHANGEMENT D'ÉTAT PHYSIQUE, 100.

CHAP. IV. — **Vases employés dans les laboratoires**, 112. — 1.
verre et de cristal, 112. — 2. Vases de porcelaine, 130. — 3. Vases de g
terre réfractaire, 132. — 4. Vases métalliques, 133.

CHAP. V. — **Supports**, 137.

CHAP. VI. — **Calcination**, 146.

CHAP. VII. — **Fusion**, 156.

CHAP. VIII. — **Vaporisation**, 160. — 1. Ébullition, 162. — 2. Distillation,
A. DISTILLATION SOUS LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE, 166. — B. DISTILLATIO
TIONNÉE, 172. — C. DISTILLATION SOUS PRESSION RÉDUITE, 180. — D. SUBLI
185. — E. DISTILLATION SÈCHE, 188. — 3. Évaporation, 189. — 4. Dessiccati

CHAP. IX. — **Dissolution**, 200.

CHAP. X. — **Solidification**, 219. — 1. Cristallisation, 221. — 2. Précipitation,

CHAP. XI. — **Séparation mécanique des corps non miscibles**, 2
1. Décantation, 233. — 2. Filtration, 241. — A. FILTRATION DANS LES OPÉRA
QUALITATIVES, 242. — B. FILTRATION DANS LES OPÉRATIONS QUANTITATIVES, 2
3. Expression, 265. — 4. Essorage, 266. — 5. Lavage, 269.

XII. — **Manipulation des gaz**, 282. — A. Production des gaz, 284. — ecueillement et transvasement des gaz, 295. — C. Lavage et dissolution des gaz, — D. Dessiccation des gaz, 313. — E. Conservation des gaz, 318. — F. Mesurage az, 322.

XIII. — **Opérations dans les gaz raréfiés ou comprimés**, 326. — pérations dans les gaz raréfiés, 326. — 2. Opérations dans les gaz comprimés, — A. Compression des gaz ou vapeurs, 338. — B. Liquéfaction des gaz,

XIV. — **Ustensiles et procédés divers**, 350.

LIVRE DEUXIÈME

ÉTUDE DES ÉLÉMENTS ET COMPOSÉS CHIMIQUES

PITRE PREMIER. — **Métalloïdes**, 361.

XYGÈNE, 361. — I. Préparation, 361. — II. Propriétés, 370. — III. Ozone,

YDROGÈNE, 374. — I. Préparation, 374. — II. Propriétés, 381. — A. Eau, — I. Eau distillée, 390. — II. Analyse, 391. — III. Synthèse, 393. — B. Eau ée, 398. — I. Préparation, 398. — II. Propriétés, 399.

ZOTE, 400. — I. Préparation, 400. — II. Propriétés, 405. — A. Air atmos- ue, 405. — Analyse, 405. — B. Protoxyde d'azote, 410. — C. Bioxyde d'azote, — I. Préparation, 413. — II. Propriétés 415. — D. Anhydride azoteux, 417. Hypoazotide, 418. — F. Acide azotique, 420. — G. Ammoniaque, 424. — I. Pré- n, 424. — II. Analyse, 427. — III. Propriétés, 428.

OUFRE, 434. — Propriétés, 434. — A. Anhydride sulfureux, 439. — I. Prépara- 39. — II. Liquéfaction, 442. — III. Propriétés, 445. — B. Anhydride sulfurique, — Préparation, 450. — C. Acide sulfurique, 453. — I. Préparation, 453. — ification, 455. — D. Hydrogène sulfuré, 459. — I. Préparation, 459. — II. Pro- , 463.

HLORE, 466. — I. Préparation, 466. — II. Propriétés, 470. — A. Acide hypo- eux, 480. — B. Acide chlorhydrique, 481. — I. Préparation, 481. — II. Com- n, 485. — III. Propriétés, 487. — C. Chlorure de soufre, 492.

ROME, 493. — A. Acide bromhydrique, 494.

ODE, 496. — Préparation, 496. — A. Acide iodhydrique, 499. — Prépa- 499.

LUOR, 502. — A. Acide fluorhydrique, 502.

PHOSPHORE, 503. — A. Acide phosphoreux, 506. — B. Anhydride phospho- 507. — C. Acide métaphosphorique, 507. — D. Acide pyrophosphorique, 508. Acide phosphorique tribasique, 509. — Propriétés, 504. — F. Hydrogène ioré gazeux, 511. — G. Trichlorure de phosphore, 515. — H. Perchlorure osphore, 516. — I. Oxychlorure de phosphore, 518.

ARSENIC, 519. — A. Acide arsénique, 520.

CARBONE, 520. — A. Oxyde de carbone, 524. — I. Préparation, 524. — II. Pro- , 528. — B. Anhydride carbonique, 530. — I. Préparation, 530. — II. Propriété- 3. — C. Sulfure de carbone, 536. — I. Préparation, 537. — II. Propriétés, 540.

12. BORE, 541. — A. Acide borique, 541.

13. SILICIUM, 543. — A. Fluorure de silicium, 543. — B. Acide hydrofluosilicique, 544.

CHAP. II. — **Métaux**, 547.

1. POTASSIUM, 547. — A. Hydrate de potasse, 547. — B. Chlorure de potassium, 552. — C. Bromure de potassium, 553. — D. Iodure de potassium, 554. — E. Cyanure de potassium, 556. — F. Monosulfure de potassium, 557. — G. Azotate de potasse, 559. — H. Hypochlorite de potasse, 561. — I. Chlorate de potasse, 561. — J. Carbonate de potasse, 564. — K. Sulfocarbonate de potasse, 566.

2. SODIUM, 567. — A. Hydrate de soude, 567. — B. Monosulfure de sodium, 569. — I. Préparation, 569. — II. Propriétés, 572. — C. Sulfhydrate de sulfure de sodium, 573. — D. Hypochlorite de soude, 574. — I. Préparation, 574. — II. Propriétés, 575. — E. Azotite de soude, 575. — F. Carbonate de soude, 576. — G. Bicarbonate de soude, 581. — H. Hyposulfite de soude, 583. — I. Sulfite neutre de soude, 585. — J. Sulfite acide de soude, 586. — K. Hydrosulfites de soude, 587. — L. Sulfate de soude neutre, 588. — I. Préparation, 589. — II. Propriétés, 590. — M. Phosphate disodique, 591. — N. Pyrophosphate disodique, 594. — O. Arséniate disodique, 595. — P. Silicate de soude, 595.

3. SELS AMMONIACAUX, 596. — A. Sesquicarbonate d'ammoniaque, 596. — B. Sulfhydrate d'ammoniaque, 597.

4. BARYUM, 599. — A. Baryte, 599. — B. Hydrate de baryte, 601. — C. Chlorure de baryum, 602. — D. Sulfure de baryum, 604. — E. Azotate de baryte, 605. — F. Carbonate de baryte, 606.

5. STRONTIUM, 608.

6. CALCIUM, 608. — A. Chaux, 608. — B. Hydrate de chaux, 609. — C. Hypochlorite de chaux, 611. — D. Phosphate dicalcique, 612. — F. Chlorure de calcium, 614.

7. MAGNÉSIUM, 616. — A. Magnésie, 616. — B. Chlorure de magnésium, 618. — C. Hydrocarbonate de magnésie, 619. — D. Sulfate de magnésie, 621. — E. Phosphate ammoniaco-magnésien, 622.

8. ALUMINIUM, 623. — A. Alumine, 624. — I. Préparation, 624. — II. Propriétés, 627. — B. Chlorure d'aluminium, 628. — C. Chlorure double d'aluminium et de sodium, 629. — D. Sulfate d'alumine, 630. — E. Alun de potasse, 630. — F. Alun d'ammoniaque, 631.

9. ZINC, 632. — I. Préparation, 632. — II. Purification, 633. — A. Oxyde de zinc, 634. — B. Chlorure de zinc, 635. — C. Sulfate de zinc, 636.

10. FER, 637. — A. Oxyde de fer salin, 640. — B. Sesquioxyde de fer, 641. — C. Protosulfure de fer, 644. — D. Protochlorure de fer, 646. — E. Perchlorure de fer, 646. — F. Sulfate de protoxyde de fer, 648. — G. Sulfate de peroxyde de fer, 648. — H. Ferrocyanure de potassium, 649. — I. Ferrocyanure ferrique, 650. — J. Ferricyanure de potassium, 650.

11. CHROME, 651. — A. Sesquioxyde de chrome, 651. — B. Anhydride chromique, 653. — C. Alun de chrome et de potassium, 655. — I. Préparation, 665. — II. Propriétés, 657. — D. Bichromate de potasse, 657.

12. MANGANÈSE, 659. — A. Bioxyde de manganèse, 659. — B. Chlorure de manganèse, 661. — C. Sulfate de protoxyde de manganèse, 662. — D. Manganate de potasse, 664. — E. Permanganate de potasse, 665.

13. ÉTAIN, 667. — A. Protoxyde d'étain, 668. — B. Bioxyde d'étain, 669. — C. Bisulfure d'étain, 670. — D. Protochlorure d'étain, 672. — E. Bichlorure d'étain, 673.

ANTIMOINE, 675. — A. Oxyde d'antimoine, 677. — B. Anhydride et acides NIQUES, 678. — C. Antimoniate de potasse, 680. — D. Méta-antimoniate de E ACIDE, 681. — E. Kermès minéral, 682. — F. Soufre doré d'antimoine. — G. Sulfo-antimoniate de soude, 684. — H. Verre d'antimoine, 684. — OCHLORURE D'ANTIMOINE, 685. — J. Perchlorure d'antimoine, 687. — K. Oxy-RE D'ANTIMOINE, 689.

BISMUTH, 690. — A. Oxyde de bismuth, 691. — B. Azotate de bismuth, 692. SOUS-AZOTATE DE BISMUTH, 693.

PLOMB, 695. — A. Protoxyde de plomb, 697. — B. Bioxyde de plomb, 698. HLORURE DE PLOMB, 699. — D. Iodure de plomb, 700. — E. Azotate de plomb , 701. — F. Carbonate de plomb, 702.

CUIVRE, 704. — A. Sous-oxyde de cuivre, 704. — B. Oxyde de cuivre, 706. OUS-CHLORURE DE CUIVRE, 709. — D. Chlorure de cuivre, 712. — E. Azotate RE, 713. — F. Sulfate de cuivre, 714. — G. Sulfate de cuivre ammonia-5.

MERCURE, 716. — A. Oxyde de mercure, 719. — B. Sulfure de mercure, — C. Sous-chlorure de mercure, 722. — D. Chlorure de mercure, 724. — S-IODURE DE MERCURE, 726. — F. Iodure de mercure, 726. — G. Cyanure de E, 727. — H. Azotate de sous-oxyde de mercure, 728. — I. Azotate basique S-OXYDE DE MERCURE, 729. — J. Sulfate basique d'oxyde de mercure, 730.

ARGENT, 731. — A. Azotate d'argent, 734. — B. Chlorure d'argent, 736

OR, 737. — Chlorure d'or, 737.

PLATINE, 738. — Bichlorure de platine, 738.

P. III. — **Composés organiques.**

ARBURES D'HYDROGÈNE, 739. — A. Acétylène, 739. — B. Éthylène, 748. hlorure d'éthylène, 750. — II. Bromure d'éthylène, 751. — C. Formène, 753. ormène monochloré, 755. — II. Formène trichloré ou chloroforme, 759. — loforme, 762. — IV. Gaz de houille, 763. — D. Benzine, 765. — I. Nitroben-67. — II. Binitrobenzine, 768. — E. Naphtaline, 768. — F. Anthracène, 770. TÉRÉBENTHÈNE, 771. — Monochlorhydrates de térébenthène, 772.

LCOOLS ET ÉTHERS, 774. — A. Alcool ordinaire, 774. — I. Éther chlorhy-. 790. — II. Éther iodhydrique, 791. — III. Éther azotique, 792. — IV. Éther e, 793. — V. Éther stéarique, 795. — VI. Acide éthylsulfurique, 797. — ier oxalique neutre, 798. — VIII. Éther ordinaire, 799. — B. Alcool méthy-803. — Éther méthyloxalique neutre, 804. — C. Alcool benzylique, 805. ALCOOL ÉTHALIQUE, 806. — E. Glycol ordinaire, 807. — F. Glycérine, 808. ANNITE, 809. — H. Glucose, 810. — I. Lévulose, 815. — J. Sucre de canne, K. Maltose, 819. — L. Amidon, 820. — M. Celluloses, 824. — N. Phénol ERE, 828. — Phénol trinitré, 829.

LDÉHYDES, 831. — A. Aldéhyde ordinaire, 830. — Aldéhyde trichloré ou , 832. — B. Aldéhyde benzoïque, 834. — C. Acétone, 837. — D. Aldéhyde LIQUE, 838. — E. Anthraquinon, 841.

CIDES, 843. — A. Acide formique, 843. — B. Acide acétique, 846. — I. Chlo-étique, 850. — II. Anhydride acétique, 852. — C. Acide valérianique ordi-853. — D. Acides des graisses, 854. — E. Acide benzoïque, 856. — F. Acide UE, 858. — G. Acide tartrique ordinaire, 860. — I. Émétique, 862. — H. Acide E, 863. — J. Acide salicylique, 864.

LCALIS, 865. — A. Méthylammine, 865. — B. Triméthylammine, 866. — C. Hy-D'OXYDE DE TÉTRAMÉTHYLAMMONIUM, 867. — D. Aniline, 868. — E. Quino-871. — F. Quinine, 873.

MIDES, 875. — A. Acétamide, 875. — B. Oxamide, 876. — C. Nitrile for-OU ACIDE CYANHYDRIQUE, 877. — D. Nitrile propionique, 879. — E. Nitrile UE OU CYANOGÈNE, 880. — F. Urée ou amide carbonique, 881.

LIVRE TROISIÈME

ANALYSE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER. — **Analyse qualitative**, 885.

1. RÉACTIFS, 885.

2. ANALYSES PAR VOIE SÈCHE, 899. — A. Essais au chalumeau, 89
SAIS A LA FLAMME, 906.

3. ANALYSES PAR VOIE HUMIDE, 909. — A. Détermination des ba
I. Détermination de la base d'un sel isolé, 917. — II. Détermination des
un mélange de plusieurs sels, 930. — III. Détermination des bases dans
de plusieurs sels, contenant des acides qui modifient les réactions des
liques, 948. — B. Détermination des acides, 952. — I. Détermination de
sel isolé, 952. — II. Détermination des acides dans un mélange de plu
966. — C. Recherches toxicologiques, 976. — I. Destruction des
niques, 976. — II. Recherche des métalloïdes et de leurs composés, 980.
cherche des composés métalliques, 999. — IV. Recherche des principes
1006.

CHAP. II. — **Analyse quantitative**, 1020.

1. MÉTHODES GÉNÉRALES, 1020. — I. Alcalimétrie, 1024. — II.
1030.

2. DOSAGE DES MÉTALLOÏDES ET DE LEURS COMPOSÉS, 1033. —
gène, 1033. — Eau, 1033. — B. Azote, 1042. — I. Acide azotique, 1042.
moniaque, 1050. — C. Soufre, 1053. — I. Acide hyposulfureux, 1053. —
sulfureux, 1055. — III. Acide sulfurique, 1056. — IV. Hydrogène sulfu
D. Chlore, 1063. — E. Iode, 1071. — F. Phosphore, 1074. — G. Carb
cium, 1083.

3. DOSAGE DES MÉTAUX ET DE LEURS COMPOSÉS, 1087. — A.
1087. — B. Sodium, 1091. — C. Baryum, 1094. — D. Calcium, 1095. —
sium, 1102. — F. Aluminium, 1104. — G. Zinc, 1106. — H. Fer, 1110. —
1117. — K. Manganèse, 1119. — L. Étain, 1125. — M. Antimoine, 112
muth, 1129. — O. Plomb, 1130. — P. Cuivre, 1134. — Q. Mercure, 114
gent, 1145. — S. Or, 1150. — T. Platine, 1151.

4. ANALYSE QUANTITATIVE DES COMPOSÉS ORGANIQUES, 1151. —
lyse organique élémentaire, 1151. — I. Dosage du carbone et de l'hydr
— II. Dosage de l'azote, 1160. — III. Dosage des éléments halogènes, 116
sages divers portant sur des substances organiques, 1169. — I. Aci
II. Graisses et acides de graisses, 1175. — III. Matières sucrées, 1177. —
amylacées, 1182. — V. Alcaloïdes, 1184. — VI. Vins, 1190. — VII.
— VIII. Urine, 1200.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

INDEX ALPHABÉTIQUE

pages indiquées en caractères gras sont celles où se trouvent les *articles* *aux*.

A

tion dans les appareils à gaz, 286;
un gaz par un liquide, 305.
s chlorés, 833.
nide, 875.
e d'alumine, 628.
e d'ammoniaque, 875.
e de baryte, réactif, 894.
e de cuivre neutre, 705, 847.
e de plomb basique, 703, 849, **850**;
éactif, 896.
e de plomb neutre, 703, 849; —
if, 895.
e de plomb (sous), liquide, 850.
e de potasse, 755.
e de potasse (bi), 848.
e de soude, 755, 847, **849**; — réactif,

e d'éthyle, voy. *éther acétique*.
s, **849**; — action de la chaleur, 837;
aractères analytiques, 960.
e (acide), 753, 831, **846**; — action
eau, 848; — densités de ses mé-
s avec l'eau, 849; — dosages, 1169,
; — essai, 888; — préparations,
848; — réactif, 888; — réactions,

e (aldéhyde), voy. *aldéhyde ordi-*
e.
e (amide), voy. *acétamide*.
e (anhydride), **852**.
e (chlorure), **850**; — préparation,
— action sur les acétates, 852.
e (éther), **793**; — combinaison
le chlorure de calcium, 794; — pré-
tions, 793, 795.
e ordinaire, **837**; — combinaison
le bisulfite de soude, 838; — pré-
tion, 837; — purification, 838.
ne, 711, **739**, 764; — combinaison
l'azote, 877; — formation dans les
bustions incomplètes, 742; — oxy-
on, 858; — polymérisation, 765; —
paration, 747; — présence dans le
de l'éclairage, 740; — synthèse,

ène (tri), voy. *benzine*.
Acétylodiphénylène, voy. *anthracène*.
Acétylophénylène (di), voy. *naphtaline*.
Acétylure cuivreux, **378**; — action de l'acide chlorhydrique, 747; — préparation, 743.
Acide, voy. le nom spécifique de l'acide.
Acide, détermination dans un mélange de sels, **966**; — détermination dans un sel isolé, **952**.
Acides des graisses, 854.
Acides gras, dosage dans un savon, 1175.
Acides minéraux, réactifs, 887.
Acides organiques, **843**; — réactifs, 888.
Acidimétrie, 1030.
Acidité d'un vin, dosage, 1192.
Aérostats, 385.
Agents de réfrigération, 95.
Agitateur, 119.
Air atmosphérique, **405**; — analyse, 405, 406, 408; — présence de l'acide carbonique, 410; — présence de la vapeur d'eau, 410.
Air carburé, 765.
Alambic, 171; — à bain-marie, 171.
Albumine, dosage dans le lait, 1198; — recherche et dosage dans l'urine, 1207.
Alcalimétrie, 1024.
Alcalis, dosage dans un savon, 1176.
Alcalis caustiques, recherche toxicologique, 999.
Alcalis organiques, **865**.
Alcali végétal fixe, 564.
Alcali volatil, voy. *ammoniaque*.
Alcali volatil concret, voy. *sesquicarbonate d'ammoniaque*.
Alcaloïdes, dosage, 1184; — réactifs généraux, 1012; — recherche toxicologique, 1009, 1011, 1012.
Alcool, voy. le nom spécifique de l'alcool.
Alcoolate de baryte, 780.
Alcoolate de chloral, 833.
Alcool ordinaire, **774**; — absolu, **778**; — préparations, 778, 779, 780; — action de l'acide acétique, 795; — action de l'acide chlorhydrique, 790; — action de l'acide iodhydrique, 791; — action de l'acide oxalique, 798; — action de

l'acide sulfurique, 797 ; — action de l'eau, 780 ; — action de l'iode, 762 ; — action du chlorure de chaux, 759 ; — action sur l'acide éthylsulfurique, 799 ; — combustibilité, 802 ; — contraction accompagnant son hydratation, 780 ; — densité de ses mélanges avec l'eau, 781 ; — distillation, 801 ; — dosage dans un vin, 1190 ; — force apparente, 782 ; — force réelle, 782 ; — mouillage, 783 ; — oxydation, 831 ; — réactif, 885 ; — richesse des mélanges avec l'eau, 782 ; — synthèse, 775.
Alcoomètre centésimal, 20, 781.
Alcoométrie, 781.
Alcools et éthers, 774.
Aldéhydate d'ammoniaque, 831.
Aldéhyde, voy. le nom spécifique.
Aldéhyde ordinaire, 759, **830** ; — préparation, 831 ; — substitution du chlore, 832.
Aldéhyde ordinaire trichloré, voy. *chloral*.
Aldéhydes, 830.
Alizarine, **842** ; — action des réducteurs, 770.
Allonge, 118.
Allylène, 711.
Aluminate de soude, 625 ; — décomposition par le gaz carbonique, 626.
Alumine, 580, **624** ; — dissolution, 914 ; — emploi en teinture, 628 ; — préparations, 624, 625, 626 ; — propriétés chimiques, 627.
Alumine anhydre, 624.
Alumine hydratée, 624, 626.
Aluminium, **623** ; — caractères des sels, 925 ; — dosages, 1104, 1105 ; — préparations, 623, 624 ; — séparation d'avec le fer, 1116.
Alun calciné, 625, 631.
Alun d'ammoniaque, 624, **631** ; — desséché, 632 ; — préparation, 631 ; — purification, 632.
Alun de chrome, voy. *alun de chrome et de potassium*.
Alun de chrome et de potassium, **655** ; — isomorphisme avec les aluns d'alumine, 657 ; — préparations, 655, 657 ; — sel violet, 655 ; — sel vert, 655 ; — transformations réciproques du sel vert et du sel violet, 656.
Alun de fer, 657.
Alun de potasse, **630** ; — préparation, 631 ; — purification, 630.
Alun desséché, 625, **631**.
Aluns, leur isomorphisme, 657.
Amalgame d'ammonium, 433.
Amalgame de sodium, préparation, 433.
Amer de Welter, voy. *phénol trinitré*.
Amiante platinée, 450.
Amides, 875.
Amidobenzol, voy. *aniline*.
Amidon, **820** ; — action de l'eau, 822 ; — action de l'iode, 823 ; — dosage, 1182 ; — préparation, 821 ; — saccharification, 811 ; — transformation en dextrine, 823 ; — transformation en [illegible] ; transformation en glucose, [illegible] ; formation en maltose, **819**,
Amidon soluble, 822.
Ammoniaque, **424** ; — action [illegible] 434, **476**. — agent de réfrig[illegible] — alcalinité, 428 ; — analys[illegible] — caractères des sels, 92[illegible] naison avec le chlorure [illegible] 431 ; — combustion dans [illegible] 432 ; — densités des soluti[illegible] ses, 432 ; — dosages, 1051, [illegible] — préparations, 424, 425, [illegible] priétés chimiques, 428 ; — [illegible] — solubilité dans l'eau, 42[illegible]
Ammoniaque en solution aq[illegible] 431 ; — préparation, 429.
Ammoniaque libre, dosage, 1[illegible]
Ammonium, 433 ; — caractè[illegible] 925.
Amorçage d'une trompe, 3[illegible] siphon, 238.
Ampoule à dessécher, 195 ; — [illegible] 750.
Amygdaline, 834.
Amylique (alcool), oxydation, [illegible]
Amylique (aldéhyde), 853.
Amylvalérianique (éther), 85[illegible]
Analyse chimique, 885.
Analyse organique élémentair[illegible]
Analyse pondérale, 1020.
Analyse qualitative des mat[illegible] rales, **885** ; — méthodes, [illegible] voie humide, 909 ; — parvoi[illegible]
Analyse qualitative des mati[illegible] ques, 916.
Analyse quantitative, **1020** ; — [illegible] que, 1022.
Anhydride, voy. le nom sp[illegible] l'anhydride.
Aniline, 766, **868** ; — action [illegible] chlorite de chaux, 766 ; — [illegible] oxydants, 869 ; — préparati[illegible] réactions, 869.
Aniline pour rouge, 870.
Anneau de plomb, 137.
Anneaux d'antimoine, 997.
Anneaux d'arsenic, 992, **994** ; [illegible] tion d'avec les anneaux d'[illegible] 997.
Anneaux mixtes d'antimoine et [illegible] 999.
Anthracène, **770** ; — formation, [illegible] préparation, 771 ; — purificatio[illegible] — sublimation, 771.
Anthracénuse, voy. *anthraquinon*.
Anthraflavique (acide), 842.
Anthraquinon, **841** ; — oxydation, [illegible] préparation, 841 ; — transformat[illegible] alizarine, 842.
Anthraquinon-monosulfureux (acide)
Antichlore, voy. *hyposulfite de so*[illegible]
Antimoine, **675** ; — action de l'eau [illegible] 677 ; — action du chlore, 675, [illegible] anneaux, 997 ; — caractères d[illegible] 925 ; — dosage, 1127 ; — prépa[illegible] 676 ; — purification, 676 ; — ré[illegible]

que, 996; — séparation d'avec
28.
de potasse, **680**, 681; —
n, 680.
de potasse grenu, voy. *méta-
te de potasse.*
dipotassique neutre, 681.
monopotassique neutre;
noniate de potasse.
(acide), 677.
(anhydride), voy. *oxyde
ue.*
(hydrates), 677.
artrate acide de potasse, voy.
(acide), 678.
(acide bibasique), 679; —
n, 679.
(acide méta), 679.
(acide monobasique), **679**;
ation, 679.
(acide pyro), 679.
(anhydride), 678.
boules de Liebig, 1154; — à
179; — à déplacement, 206;
ve de M. Berthelot, 373; —
tionnement continu pour la
n des gaz, **284**; — à fonction-
ntermittent pour la prépara-
gaz, **291**; — à plateaux, 179;
Sainte-Claire Deville, 291; —
293; — de Marsh, **989**, 993;
Berthelot pour l'action de
— de M. Cailletet pour la
n des gaz, 348; — de
isch pour la préparation de
e, 744; — de M. W. Hofmann
ynthèse de l'eau, 395; — de
348; — de Woulf, 311; —
re de MM. Lebel et Henninger
— pour recueillir et mesurer
163.
dessécher les gaz, 316; — à
air, 326; — distillatoires, **166**;
atoires à colonne, 179; — fri-
s, 105, 106, 108, 109.
de Baumé, 20.
; — action sur l'acide hypo-
481; — caractères des sels,
dosages, 1145, 1146, 1148; —
2; — purification, 731.
it. 389, 731, 732, 733.
733.
isodique, **595**; — préparation,
caractères analytiques, 960.
9; — action du chlore, 475; —
992, **994**; — anneaux distinc-
ceux d'antimoine, 997; — ca-
de ses combinaisons, 925; —
s spécifiques, 994; — prépa-
9; — recherche toxicologique,
aches, 992, **994**; — taches dis-
de celles d'antimoine, 997.
(acide), **520**; — préparation,
anhydride), 520.
Arsénites, caractères analytiques, 960.
Arséniure de méthyle, 850.
Aspirateur, 335.
Assiette de porcelaine, 131; — pour calciner les précipités, 153.
Autoclave, 344.
Azaléine, 870.
Azotate d'ammoniaque, décomposition par la chaleur, 410; — préparation, 416.
Azotate d'argent, **734**; — essai, 736; — préparations, 734, 735; — réactif, 896; — fondu, 735.
Azotate de baryte, 599, 606; — essai, 606; — préparations, 606; — purification, 606; — réactif, 894.
Azotate de bismuth, **692**; — préparation, 692; — propriétés, 692; — réactif, 895.
Azotate de bismuth basique, voy. *sous-azotate de bismuth.*
Azotate de bismuth (sous), **693**; — conditions de sa formation, 693; — essai, 1129; — préparation, 693.
Azotate de cobalt, 369; — réactif, 895.
Azotate de cuivre, 414, **713**; — préparation, 713.
Azotate de mercure, 719.
Azotate de plomb, **701**; — préparation, 701; — réactif, 895.
Azotate de potasse, **559**; — essai, 561; — préparation, 559; — purification, 561; — réactif, 891; — solubilité, 560.
Azotate de soude, 559.
Azotate de sous-oxyde de mercure, 725; — réactif, 896.
Azotate de sous-oxyde de mercure basique, **729**; — préparation, 729.
Azotate d'éthyle, voy. *éther azotique.*
Azotate d'urée, 792, 883.
Azotate mercureux basique, voy. *azotate de sous-oxyde de mercure basique.*
Azotates, caractères analytiques, 960; — dosages, 1043, 1046.
Azote, **400**; — dosage, 1160, 1162, 1164, 1166, 1210; — préparations, 400, 401, 402, 404; — propriétés, 405.
Azote, bioxyde, 413.
Azote, protoxyde, 410.
Azote ammoniacal des engrais, 1210.
Azote nitrique des engrais, 1210.
Azote organique des engrais, 1210.
Azoteux (acide), 417.
Azoteux (anhydride), **417**; — préparation, 417.
Azoteux-azotique (anhydride), voy. *hypoazotide.*
Azoteux (oxyde), 410.
Azotique (acide), 419, **420**; — action de l'anhydride sulfureux, 448; — action sur le fer, 639; — action sur l'hydrogène sulfuré, 464; — densités de ses mélanges avec l'eau, 424; — dosages à l'état libre, 1042, 1043; — dosages dans les sels, 1043, 1046, 1049; — essai, 423; — préparations, 422, 423; — purification, 423; — réactif, 888; — recherche toxicologique, 980.

Azotique (acide fumant), 420.
Azotique (acide monohydraté), 420.
Azotique (éther), **792**; — action de l'ammoniaque, 865; — préparation, 792.
Azotique (oxyde), 413.
Azotiques (acides du commerce), 420.
Azotite d'ammoniaque, 401.
Azotite de potasse, 891.
Azotite de soude, **575**; — préparation, 576; — réactif, 891.
Azotyle, 413.

B

Baguette de charbon pour essais pyrognostiques, 908.
Baguette de verre, 119.
Bain d'air, 94.
Bain d'eau, 85.
Bain de blanc de baleine, 90.
Bain de paraffine, 90.
Bain de pétrole lourd, 90.
Bain de sable, 83.
Bain de vapeur, 91.
Bain d'huile, 88; — de M. Berthelot, 89; — de M. Wurtz, 90.
Bain-marie, **85**, 171; — à niveau constant, 86.
Bain salé, 88.
Bains métalliques, 91.
Balance, à cavaliers, 9; — à court fléau, 9; — d'analyse, 6; — de Roberval, 4; — de précision, 6; — ordinaire, 4.
Balances, conditions de leur établissement, **1**; — conservation, 10; — dessiccation, 19; — essai, 11.
Ballon, 117; — à long col, 117; — tubulé, 117.
Baromètre, 337; — tronqué, 337.
Baryte, **599**; — caustique, 599; — dosage alcalimétrique, 1095; — préparations, 599, 600; — titrée, 1031.
Baryum, 599; — caractères des sels, 925; — dosages, 1094, 1095.
Base d'un sel isolé, détermination, **917**.
Bases mélangées, détermination, **930**; — mélangées, détermination en présence des acides qui modifient leurs réactions, 940.
Bauxite, 625.
Bec Berzelius, 62; — Bunsen, 57; — papillon, 56, 124; — à fente, 56.
Benzidal, voy. *aniline*.
Benzine, 764, **765**; — action de l'acide azotique, 767, 768; — expériences pour la caractériser, 766; — synthèse, 765.
Benzine nitrée, voy. *nitrobenzine*.
Benzoates, caractères analytiques, 965.
Benzoïque (acide), **856**; — préparation, 857.
Benzoïque (alcool), voy. *alcool benzylique*.
Benzoïque (aldéhyde), **834**; — combinaison avec les bisulfites alcalins, 836; — préparations, 834, 835, 836.
Benzol, voy. *benzine*.
Benzylal, voy. *aldéhyde benzoïque*.
Benzylique (alcool), **805**, 835.
Betterave, dosage des sucres, 11
Beurre, dosage dans le lait, 11
Beurre d'antimoine, voy. *d'antimoine*.
Beurre de zinc, voy. *chlorure*
Bicarbure d'hydrogène, voy.
Bile, recherche dans l'urine,
Biliaires (acides), recherche
1209.
Bilifuscine, 1209.
Biliprasine, 1209.
Bilirubine, 1209.
Biliverdine, 1209.
Biscuit de porcelaine, 130.
Bismuth, **690**; — caractères
— cristallisation, 691; —
— préparation, 690; —
690.
Blanc de baleine, 806.
Blanc de fard, voy. *sous-azot muth*.
Blanchet, 242.
Blende, dosage du soufre, 1061.
Bleu de Leithner, 625.
Bleu de Prusse, voy. *ferrocyan que*.
Bleu de Thénard, 625.
Bleu soluble, 1027.
Bloc métallique pour chauffer
84.
Bocal, 113.
Bois, distillation sèche, 764, 84
Borate de chaux, 541.
Borate de soude, 541; — réactif
Borates, caractères analytiques,
Border un tube de verre, 123.
Bore, 541.
Borique (acide), **541**; — préparat
— purification, 542; — réacti
Boucher un tube de verre, 126.
Bouchons à l'émeri, 350.
Bouchons de caoutchouc, 355.
Bouchons de liège, 351; — grai
— paraffinés, 355; — percemen
taille, 352.
Bouchons de verre, 350; — rodés
114, 350.
Boule de verre soufflée, 127.
Bouteille à mercure, 368.
Bouton de retour, 1150.
Brasque de charbon, 147.
Broche, 401.
Bromate de potasse, 553.
Brome, **493**; — action sur l'éthyl
— dosage dans les matières or
1169; — préparation, 493; —
830.
Bromhydrine (di) du glycol, voy. *d'éthylène*.
Bromhydrique (acide), **494**; — do
495; — préparations, 494, 495.
Bromure d'argent, dissolution, 914.
Bromure de potassium, **553**; — p
tion, 553.
Bromure d'éthylène, **751**, 807; — r
lisation, 753; — formation,
préparation, 752.

caractères analytiques, 961.
lyse, 1142.
5.
herche toxicologique, 1016.
cs-papillons multiples, 56.
uronne, 62; — de M. Bengel, Wiesnegg, 62.
nte, 56.
amme circulaire, 62.
lamme éclairante, 55.
sen, 57; — à tube recourbé, ec assiette en porcelaine, 153; le, 59.
illon, 56.
rot, 64.
snegg, 59.
nsen disposés en rampe, 61; s, 60.
savon gonflées d'hydrogène,

limétrique, 1089; — anglaise, pince, 34; — à robinet, 35; -Lussac, 31; — de Gay-Lussiée par M. Mohr, 32; — de 33; — hydrotimétrique, 1037; bée, 33.
duées, **30**; — graduation, 38; du niveau, 36; — remplis- — vérification, 38.

C

0.
aractères des sels, 923.
oration, 191; — à tirage ar-0.
alyses, 17, 359.
alyse, 1099.
es vases cylindriques, 30.
146; — d'un précipité, 15?; récipité humide, 152; — emalyse, 149.
8; — caractères des sels, 928; dans une dolomie, 1103; — 1095, 1097, 1098.
y. *sous-chlorure de mercure.*
vapeur, 723.
minéral, voy. *manganate de*

, 617.
ificiel, voy. *monochlorhydrate thène solide.*
sil, 380.
314; — bouchons, 355; — glaise, 357; — joints, 357; — ; — tubes à vide, 358.
gent, 134; — de platine, 134; celaine, 131; — de verre, 118.
uum, voy. *sesquioxyde de*

e, 22.
voy. *urée.*
, voy. *urée.*
e (acide), voy. *phénol trini-*
Carbolique (acide), voy. *phénol ordinaire.*
Carbonate d'ammoniaque, réactif, 892.
Carbonate d'ammoniaque (sesqui), **596**; — essai, 597; — préparation, 596.
Carbonate de baryte, **606**; — dosage, 1095; — préparations, 606, 607; — réactif, 894.
Carbonate de chaux, 532; — analyse, 1099; — dissociation, 609.
Carbonate de chaux (bi), 536.
Carbonate de fer, 649.
Carbonate de magnésie basique, 620.
Carbonate de magnésie hydraté, 619.
Carbonate de magnésie naturel, 622.
Carbonate de plomb, **702**; — préparations, 702.
Carbonate de potasse, 547, **564**; — dosage alcalimétrique, 1089; — essai, 566; — préparations, 565, 566.
Carbonate de potasse (bi), 566.
Carbonate de protoxyde de fer, 643.
Carbonate de soude, **576**; — dosage, 1092; — essai, 581; — préparations, 576, 577, 579, 581; — purification, 580; — réactif, 892; — normal, 1032; — titré, 1031.
Carbonate de soude (bi), 578, 579, **581**; — préparation, 583.
Carbonates, **536**; — dosage, 1083; — caractères analytiques, 961.
Carbone, **520**; — action du soufre, 537; — combinaison directe à l'hydrogène, 740; combustion, 371, 412; — dosage dans les matières organiques, 1151.
Carbone amorphe, 521.
Carbonique (acide), **535**; — action sur le tournesol, 535; — dosage dans un carbonate, 1083.
Carbonique (amide), voy. *urée.*
Carbonique (anhydride), **530**; — absorption par les alcalis, 536; — action sur le charbon au rouge, 526; — action sur les combustions, 533; — densité, 533; — dissolution aqueuse, 535; — formation dans la respiration, 533; — préparations, 530, 532; — présence dans l'air, 410; — propriétés chimiques, 533; — solubilité dans l'eau, 535; transvasement, 534.
Carbonisation, 147.
Carbonisation sulfurique, 977.
Carbures d'hydrogène, 739.
Carnallite, 752.
Carré, 242.
Caséine, dosage dans le lait, 1198, 1199.
Cassonade, analyse, 1181.
Cavaliers, 9.
Cellulose, **824**; — action de l'acide azotique, 825; — action de l'acide sulfurique, 827; — préparation, 824.
Celluloside décanitrique, 825.
Celluloside hexanitrique, 825.
Celluloside octonitrique, 825.
Cendre de plomb, voy. *protoxyde de plomb.*
Cendres, 148; — analyse, 1090; — dosage

dans le lait, 1200; — dosage dans le vin, 1191; — dosage dans les filtres, 155, 262.
Céruse, 702.
Cérusite, voy. *carbonate de plomb.*
Cétylique (alcool), voy. *alcool éthalique.*
Chaleur, son emploi, 47.
Chaleur latente de vaporisation, 161.
Chalumeau, 899; — son emploi, 900; — à gaz, 66, 121; — à air comprimé, 68; — à oxygène, 69; — d'émailleur, 66; — de M. Schlœsing, 69.
Chapiteau, 171.
Charbon, voy. *carbone.*
Charbon à couper le verre, 120.
Charbon animal, voy. *noir animal.*
Charbon de Berzelius, 120.
Charbon de bois, 521; — emploi pour le chauffage, 47; — propriétés absorbantes, 521.
Charbon des cornues à gaz, 54.
Charbon sulfurique, 978.
Charrée de soude, 577.
Chauffage à l'alcool, 81; — au charbon de bois, 47; — au charbon des cornues à gaz, 54; — au coke, 54; — au gaz, 54; — au pétrole, 82; — aux hydrocarbures, 82; — aux hydrocarbures pulvérisés, 83; — direct, 47; — indirect, 83; — par intermédiaires, 83; — du verre, 121.
Chauffages divers, 81.
Chausse d'Hippocrate, 242.
Chaux, 532, **608**; — action du chlore, 615; — dosage alcalimétrique, 1099; — préparation, 608.
Chaux éteinte, voy. *hydrate de chaux.*
Chaux grasse, 610.
Chaux hydraulique, analyse, 1101.
Chaux maigre, 610.
Chaux métallique, 146.
Chaux potassée, 314; — préparation, 754.
Chaux sodée, préparation, 754.
Chaux vive, voy. *chaux.*
Cheminée à tirage artificiel, 190.
Chloral, 759, **832**; — action de la potasse, 761; — action des alcalis, 760; — essai, 1174; — polymérisation, 834; — préparation, 832.
Chloral hydraté, 834.
Chloral insoluble, 834.
Chlorate de potasse, 365, **561**; — préparations, 562, 563; — propriétés, 562.
Chlorates, caractères analytiques, 961.
Chlore, **466**, 699; — action décolorante, 479; — action de l'ammoniaque, 476; — action de l'antimoine, 475; — action de l'arsenic, 475; — action de l'eau à chaud, 474; — action de l'eau à froid, 472; — action de l'hydrogène, 475; — action de l'hydrogène sulfuré, 477; — action des métalloïdes, 475; — action des métaux, 476; — action du cuivre, 476; — action du fer, 476; — action du phosphore, 475; — action du sodium, 476; — action sur la chaux, 615; — action sur l'acide sulfureux, 478; — action sur l'ammoniaque — action sur l'antimoine, 687; — tion sur la potasse, 562; — les matières organiques, 478; — sur l'étain, 673; — action sur l' de potassium, 496; — combustion l'hydrogène, 485; — dosage, dosage dans les matières org 1166, 1169; — préparations, 4 470; — propriétés oxydantes, réactif, 890; — solution aqueu
Chlore (hydrate de), 473.
Chlore actif, 1067.
Chlore liquide, voy. *chlore en so aqueuse.*
Chlorhydrate d'ammoniaque, réact
Chlorhydrate de méthylène, voy. *monochloré.*
Chlorhydrate de monométhyla 866.
Chlorhydrate de rosaniline, 871.
Chlorhydrates de térébenthène préparation, 773.
Chlorhydrate de térébenthène (m quide, 773.
Chlorhydrate de térébenthène (mo lide, 772.
Chlorhydrate d'éthylène, voy. *éther hydrique.*
Chlorhydrate de triméthylamine, 73
Chlorhydrine du glycol (di), voy. *d'éthylène.*
Chlorhydrique (acide), 389, 481; — lyse, 486; — composition, 485; — sités des dissolutions aqueuses, dissolution pure, 489; — dosage, — essai, 491; — préparations, — propriétés, 487; — réactif, réaction acide, 487; — recherche cologique, 981; — solution aq 487; — synthèse, 485.
Chlorhydrique (acide normal), 1025.
Chlorhydrique (acide pur), 480.
Chlorhydrique (acide titré), 1025.
Chlorhydrique (éther), 790, 833; — paration, 790.
Chloroforme, **758**; — décomposition les hydrates alcalins en solution coolique, 761; — préparations, 75 — production, 759; — réactif, recherche toxicologique, 1007.
Chlorométrie, 1067.
Chlorure acétique, 850.
Chlorure antimonieux, voy. *d'antimoine* et *protochlorure d'a moine.*
Chlorure antimonique, voy. *perchlo d'antimoine.*
Chlorure cuivreux, voy. *sous-chlorure cuivre.*
Chlorure cuivrique, voy. *chlorure cuivre.*
Chlorure d'acétyle, voy. *chlorure acét*
Chlorure d'aluminium, 624, **628**; — paration, 628.
Chlorure d'aluminium et de sodium, **629**; — préparation, 629.

d'antimoine basique, voy. *oxy-*
e d'antimoine, 689.
d'antimoine (penta), voy. *per-*
e d'antimoine.
d'antimoine (per), 475, 679, **687**;
ratation, 689; — préparation,

d'antimoine (proto), 462, 475,
5; — action du chlore, 688; —
tions, 685, 687; — propriétés,

d'antimoine (tri), voy. *proto-*
e d'antimoine.
d'argent, **736**; — dissolution,
préparation, 736; — réductions,
, 732.
d'arsenic, 475.
l'azote, 477.
le baryum, **602**; — essai, 604;
arations, 603; — purification,
réactif, 894.
le benzyle, 805.
de calcium, 425, 532, **614**; —
dessiccation, 314; — cristallisé,
desséché, 615; — fondu, 615;
arations, 614, 615; — réactif,

le chaux, **611**; — analyse, 1069.
e cobalt, 369.
le cuivre, **712**; — préparations,

le cuivre (bi), voy. *chlorure de*

de cuivre (proto), voy. *sous-*
e de cuivre,
le cuivre (sous), **709**; — acide,
0; — ammoniacal, 710, **711**,
préparations, 709; — dissolution
lrique, 515, **710**; — dissolution
mmoniaque, 710, **711**, 739.
le cupricum, voy. *chlorure de*

le cuprosum, voy. *sous-chlorure*
e.
e fer (per), **646**; — essai, 647;
ration, 646; — réactif, 895; —
officinale, 647.
de fer (proto), 460, **646**; —
ions, 646.
le fer (sesqui), voy. *perchlorure*

le magnésium, 552, **618**; —
ions, 618, 619.
le magnésium anhydre, 618.
e manganèse, 468, **661**; — pré-
, 468, 661; — purification, 662.
le manganèse (bi), 467.
le manganèse (proto), voy. *chlo-*
manganèse.
e mercure, **724**; — préparation,
réactif, 896.
le mercure (bi), voy. *chlorure*
ure.
le mercure (sous), **722**; — pré-
s, 723, 724.
le méthyle, voy. *formène mo-*
.

Chlorure de méthyle bichloré, voy. *chloroforme.*
Chlorure de palladium, réactif, 896.
Chlorure de phosphore (penta), voy. *perchlorure de phosphore.*
Chlorure de phosphore (per), 475, **517**; — action de l'eau, 511, 518; — préparation, 517.
Chlorure de phosphore (proto), voy. *trichlorure de phosphore.*
Chlorure de phosphore (tri), 506, **515**; — préparation, 515.
Chlorure de phosphoryle, voy. *oxychlorure de phosphore.*
Chlorure de platine (bi), 738; — combinaison chlorhydrique, 738; — préparation, 738; — réactif, 896.
Chlorure de plomb, **699**; — préparation, 699, 700; — propriétés, 699.
Chlorure de potassium, 365, **552**, 562; — formation, 365; — préparation, 552; — purification, 552; — solubilité, 560.
Chlorure de sodium décrépité, 483; — fondu, 481.
Chlorure de soufre, **492**; — préparation, 492.
Chlorure de soufre (proto), voy. *chlorure de soufre.*
Chlorure d'étain (bi), **673**; — préparation, 673; — réactif, 895; — cristallisé, 675.
Chlorure d'étain (bi) anhydre, 673.
Chlorure d'étain (per), voy. *bichlorure d'étain.*
Chlorure d'étain (proto), **672**; — actions réductrices, 673; — préparation, 672; — réactif, 895.
Chlorure d'éthyle, voy. *éther chlorhydrique.*
Chlorure d'éthylène, 750.
Chlorure de zinc, 376, **635**, 757; — distillation, 636; — préparation, 635; — purification, 636.
Chlorure d'or, **737**; — combinaison chlorhydrique, 738; — préparation, 737; — réactif, 896.
Chlorure d'or (per), voy. *chlorure d'or.*
Chlorure d'or (sesqui), voy. *chlorure d'or.*
Chlorure d'or (tri), voy. *chlorure d'or.*
Chlorure manganeux, voy. *chlorure de manganèse.*
Chlorure mercurique, voy. *chlorure de mercure.*
Chlorures, caractères analytiques, 961; — dosages, 1065; — dosage dans l'urine, 1206.
Chlorures décolorants, analyse, 1067.
Chlorure stanneux, voy. *protochlorure d'étain.*
Chlorure stannique, voy. *bichlorure d'étain.*
Chromate de potasse acide, voy. *bichromate de potasse.*
Chromate de potasse (bi), **657**; — préparation, 658; — réactif, 891; — titrage, 1117.
Chromate de potasse neutre, réactif, 891.

Chromate de strontiane, réactif, 894.
Chromates, caractères analytiques, 961.
Chrome, 651 ; — caractères des sels, 928; — dosage, 1117.
Chromique (acide), voy. *anhydride chromique.*
Chromique (acide per), 400.
Chromique (anhydride), **653**; — préparation, 653; — purification, 654.
Cinabre, voy. *sulfure de mercure rouge.*
Ciments, analyse, 1101.
Ciment Sorel, 358.
Citrates, caractères analytiques, 966.
Cloche à bouton, 118; — à dessécher, 193; — à dessécher dans le vide, 196; — à douille, 118; — à gaz, 118; — à gaz graduée, 323; — de verre, 118.
Cobalt, caractères des sels, 928.
Cobalt (peroxyde de), 370.
Coefficient d'absorption d'un gaz, 305.
Coefficient de partage, 201.
Coefficient de solubilité, 200.
Coffret de moufle, 52.
Cohober, 760.
Coke, 54.
Colature, 242.
Colchicine, recherche toxicologique, 1013.
Colcothar, voy. *sesquioxyde de fer.*
Col droit, 113.
Collodion, 825, **827**.
Colloïdes, 212.
Colonne à dessécher les gaz, 316.
Coloration de la flamme du chalumeau, 905; — des perles, 905.
Combustion, mode d'analyse des composés organiques, 1152.
Combustions diverses dans l'oxygène, 370, 371, 372.
Compression des gaz, 338 ; — des vapeurs, 338; — employée à liquéfier les gaz, 348.
Compteur à gaz, 324.
Concasser, 42.
Concentration, 189.
Condensation des liquides très volatils, 172.
Cône de platine pour filtration, 256.
Conservation des gaz, 283, **318**.
Conserve, 113.
Contusion, 42.
Corindon, voy. *alumine.*
Cornue, 117; — à tubulure intérieure, 629; — de fonte pour l'oxygène, 368; — de grès, 132; — de plomb, pour l'acide fluorhydrique, 502 ; — de porcelaine, 131; — lutée, 186; — tubulée, 117.
Corps desséchants, 192.
Corps gras, 808; — dosage, 1175.
Corps organiques, recherche toxicologique, 1007.
Corps poreux, 381.
Corps réfractaires, 156.
Corps simples, réactifs, 890.
Correction des indications thermométriques, 164.
Coton de verre, 251.
Coton-poudre, 825.
Coup de bélier, 332.
Coupellation, 147, **1149**.
Coupelle, 1148.
Couper le verre, 120.
Couperose bleue, voy. *sulfate de cu*
Couperose verte, voy. *sulfate de pro de fer.*
Coupures dans la distillation fract 177.
Courber un tube de verre, 122.
Couronnements mobiles pour brûleu
Couteau à couper le verre, 120.
Couverte de la porcelaine, 130.
Crème, dosage dans le lait, 1175.
Crème de tartre, voy. *tartrate ac potasse.*
Creuset brasqué, 147; — d'argent, — de fonte, 134; — de Hesse, 1 de Paris, 133; — de platine, 1 de plombagine, 133; — de porc 131; — de grès, 132.
Cristal, 113, 122.
Cristallisation, **221**; — par évaporat dissolvant, **224**; — par fusion, 22 — par modification du dissolvant — par réaction, 226; — par ré sement, 222; — par sublimation — par voie humide, 222; — troubl
Cristallisoir, 116, 224.
Cristalloïdes, 212.
Cristal minéral, voy. *azotate de po*
Cristaux de soude, 577.
Cristaux des chambres de plomb, 4
Cristaux nourris, 224.
Cryolithe, 624.
Cucurbite, 171.
Cuivre, **704**; — action du chlore — caractères des sels, 928; — dans un minerai, 1142; — dosage 1136, 1137, 1138, 1139; — rec toxicologique, 1003; — réducti l'hydrogène, 386.
Cuivre ammoniacal, voy. *sulfate de ammoniacal.*
Cuivre noir, voy. *oxyde de cuivre.*
Cuprite, voy. *sous-oxyde de cuivre.*
Cupro-potassique (réactif), 814, 117 1180, 1181, 1182, 1183.
Cupro-sulfate d'ammoniaque, voy. *de cuivre ammoniacal.*
Cuve à eau, 296; — à mercure, 2 pneumatique, 296.
Cyanate d'ammoniaque, transforma urée, 882.
Cyanhydrique (acide), 525, 557, 83 — action de l'acide chlorhydriq — action de l'eau, 879; — dosage 1172, 1173; — préparation, 8 propriétés, 879; — recherche sence du mercure, 1019; — rec toxicologique, 1017; — synthès
Cyanoferride de potassium, voy. *fe nure de potassium.*
Cyanoferrure de potassium, voy. *cyanure de potassium.*
Cyanogène, **880**; — préparation, 8
Cyanure de cuivre et d'ammonium.
Cyanure de cuivre (sous), 1173.

Cyanure de mercure, **727**; — préparation, 727.
Cyanure de potassium, **556**; — essai, 890; — préparations, 556, 557; — purification, 556; — réactif, 890.
Cyanure d'éthyle, voy. *nitrile propionique*.
Cyanure jaune de potassium, voy. *ferrocyanure de potassium*.
Cyanure mercurique, voy. *cyanure de mercure*.
Cyanure rouge de potassium, voy. *ferricyanure de potassium*.
Cyanures, action de l'iode, 1172; — caractères analytiques, 961; — caractères analytiques en présence du mercure, 1019.
Cymène, 772.

D

Dard de chalumeau, 901.
Décantation, **233**; — à la pipette, 240; — à la trompe, 240; — en analyse, 235; — mode de lavage, 270; — par aspiration, 240; — par épanchement, 234; — par les entonnoirs, 235; — par les siphons, 237.
Décoction, 205.
Décoloration, 251.
Déflegmateur, 179.
Degré alcalimétrique, 1090, 1092; — chlorométrique, 1067; — hydrotimétrique, 1038, 1039.
Delphinique (acide), voy. *acide valérianique ordinaire*.
Demi-cristal, 113.
Densimètre, 20.
Densités, leur détermination, 20.
Déplacement, 206.
Dépôt, 233.
Désagrégation, 912.
Dessiccateur, 192.
Dessiccation, 161, **191**; — à chaud, 194; — à l'air, 191; — dans le vide, 195; — des gaz, 283, **313**, 315; — en analyse, 198; — par calcination, 199.
Destruction des matières organiques en toxicologie, **976**.
Détente employée pour liquéfier les gaz, 348.
Détermination de l'acide d'un sel isolé, 952; — des acides dans un mélange de plusieurs sels, 966; — de la base d'un sel isolé, 917; — des bases dans un mélange de plusieurs sels, 930; — des bases dans un mélange de plusieurs sels, contenant des acides qui modifient les réactions des oxydes métalliques, 948; — des longueurs, 39.
Dévitrification du verre, 122.
Dextrine, 820.
Dextrines diverses, 823.
Dextroracémique (acide), voy. *acide tartrique ordinaire*.
Dextrose, voy. *glucose*.
Diacétylophénylène, voy. *naphtaline*.
Dialyse, 212, **213**; — emploi en toxicologie, 217.
Dialyseur, 214.
Diamant, **520**; — pour couper le verre, 121; — pour écrire sur le verre, 128.
Diastase, 819.
Diffusibilité des gaz, 385.
Diffusion, 211.
Digesteurs, 207.
Digestion, 205.
Digitaline, recherche toxicologique, 1012.
Dilution, 44.
Disque dessiccateur de M. Frésénius, 85.
Dissociation du carbonate de baryte, 600; — du carbonate de chaux, 609.
Dissolution, **200**, 269; — des corps à analyser, 909; — des gaz, 283, 305, **311**; — saturée, 200; — simple, 202.
Dissolvant, 200, 202.
Dissolvants neutres, 884.
Distillation, 161, **165**; — dans le vide, **180**; — dans le vide avec rentrée de gaz, 184; — des mélanges, 173; — fractionnée, 166, **172**, 175; — fractionnée dans le vide, 183; — fractionnée par rétrogradation, 178; — gazeuse, 165; — humide, 166; — liquide, 165; — sèche, 166, **188**; — simple, 166; — solide, 165; — sous la pression atmosphérique, 166; — sous pression réduite, 180.
Division, 41.
Dolomie, 621; — analyse, 1103.
Dôme du fourneau à réverbère, 49.
Double pesée, 5.

E

Eau, 381, 387, **389**; — agent de réfrigération, 96; — analyse, 391; — densité aux diverses températures, 24; — dosage direct, 1036; — dosage par différence, 1033; — électrolyse, 391; — poids du litre, 24; — recherche dans l'air, 410; — synthèses, 393, 395, 397, 398; — volume aux diverses températures, 24.
Eau de baryte, **602**; — essai, 602; — réactif, 889; — titrée, 1031.
Eau de chaux, 610; — réactif, 889.
Eau de chlore, voy. *chlore, dissolution aqueuse*.
Eau de constitution, 198, **1034**.
Eau de cristallisation, 198; — dosage, 1034.
Eau de Javel, 561, **574**, 575; — analyse, 1069; — concentrée, 575, 892.
Eau de Seltz artificielle, 535.
Eau distillée, **390**, 885; — essai, 391; — préparation, 390.
Eau forte, voy. *acide azotique*.
Eau hygroscopique, dosage, 1034.
Eau iodée, réactif, 890.
Eau mère, 221.
Eau minérale alcaline, analyse, 1093; — ferrugineuse, analyse, 1117; — sulfureuse, analyse, 1062.

Eau oxygénée, **398**; — actions de réduction, 400; — actions d'oxydation, 399; — décomposition, 399; — préparations, 398, 399; — propriétés chimiques, 399.
Eau potable, analyse, 1041.
Eau régale, **491**, 888.
Eaux sûres, 822.
Ebullition, 161, **162**; — conditions, 162; — (température d'), 162; — des mélanges, 163.
Eclair, 1150.
Ecran, 51.
Ecrire sur le verre, 128.
Effluve électrique, 372.
Eléments halogènes, dosage dans les matières organiques, 1166.
Emétique, 862.
Emplâtre simple, 808.
Empois d'amidon, 822; — réactif, 897.
Emulsine, 834.
Encre pour écrire sur le verre, 130.
Endosmose, 213.
Engrais azotés, analyse, 1210.
Entonnoir, 118, 245; — à décantation, 235; — à douille bouclée, 254; — à longue douille, 254; — à robinet, 235; — bordé, 257; — chauffé à la vapeur, 253; — doublé, 248.
Entonnoirs pour filtration, 247.
Epigénie, 583.
Eprouvette à dessécher les gaz, 316; — à gaz, 118; — à pied, 118; — graduée, 29; — jaugée, 22.
Epuisement, 205.
Essai acidimétrique, 1033; — à la flamme, 906; — alcalimétrique direct, 1028; — alcalimétrique indirect, 1029; — au chalumeau, 899; — dans le tube fermé, 903; — dans le tube ouvert, 904; — hydrotimétrique, 1039; — sur le charbon, 904.
Essence d'amandes amères, voy. *aldéhyde benzoïque*.
Essence de mirbane, voy. *nitrobenzine*.
Essence de reine des prés, 838.
Essence de térébenthine, voy. *térébenthène*.
Essorage, 233, **266**; — par la force centrifuge, 267; — par les corps poreux, 266; — par succion, 269.
Essoreuse, 267.
Esprit de bois, voy. *alcool méthylique*.
Esprit de sel, voy. *acide chlorhydrique*.
Esprit de vin, voy. *alcool ordinaire*.
Etain, **667**; — action du chlore, 673; — caractères des sels, 929; — cristallisation, 667; — dosages, 1125, 1126; — séparation d'avec l'antimoine, 1128; — séparation d'avec le plomb, 1133; — passif, 670.
Etamine, 242.
Ethal, voy. *alcool éthalique*.
Ethalique (alcool), **806**; — préparation, 806.
Ether, voy. *éther ordinaire*.
Ether ordinaire, **799**; — combustibilité, 800, 801; — enflammé à distance, 802; — préparation, 799; — purification, 801; — réactif, 885.
Ethers, voy. leur nom spécifique.
Ether sulfurique, voy. *éther ordinaire*.
Ethiops minéral, voy. *sulfure de mercure noir*.
Ethylammiformique (nitrile), 880.
Ethylcyanhydrique (éther), voy. nitrile *propionique*.
Ethylène, **748**, 764; — absorption par l'acide sulfurique, 775; — action du brome, 751; — préparation, 748.
Ethylénique (alcool), voy. *glycol ordinaire*.
Ethylénique (glycol), voy. *glycol ordinaire*.
Ethylique (alcool), voy. *alcool ordinaire*.
Ethylsulfate de baryte, **797**, 880.
Ethylsulfurique (acide), **797**, 799; — action de la chaleur, 748; — action de l'alcool, 799; — action de l'eau, 775; — synthèse, 775.
Etiquettes, 359.
Etirer un tube de verre, 125.
Etonnement, 44.
Etuis à tubes scellés, 341.
Etuve, 92, 195; — à air, 94; — à double enveloppe, 94; — à eau, 92; — à gaz, 94; — à huile, 94; — de Gay-Lussac, 92; — de M. Coulier, 94.
Eudiomètre, 393; — de Gay-Lussac, 393; — de M. Bunsen, 395; — de M. Hofmann, 398.
Evaporation, 161, **189**; — à siccité, 189; — spontanée, 189; — (cage à), 191.
Evaser un tube de verre, 123.
Examen préliminaire des corps à analyser, 909.
Exitèle, voy. *oxyde d'antimoine*.
Exosmose, **213**.
Exothermique (réaction), 366.
Explosion, 381.
Expression, 233, **265**.
Extinction de la chaux, 610.
Extrait de Saturne, 850.
Extrait sec, dosage dans le lait, 1200; — dosage dans le vin, 1191.

F

Farine, essai, 1183.
Fécule, voy. *amidon*.
Fer, 378, **637**; — action du chlore, 476; — caractères des sels, 929; — combustions, 371, 412; — dosages, 1110, 1111, 1115; — réduction par l'hydrogène, 638; — séparation d'avec l'aluminium, 1116.
Fermentation alcoolique, 776.
Fermer un tube, 126.
Fer oligiste, voy. *sesquioxyde de fer*.
Fer passif, 639.
Fer pyrophorique, 639.
Fer spathique, 649.
Fer spéculaire, voy. *sesquioxyde de fer*.
Ferricyanure de potassium, **650**; — re-

sai, 651; — préparation, 650; — réactif, 891.
Ferrocyanure de potassium, 556, **649**; — action de l'acide sulfurique, 878; — préparation, 649; — réactif, 891.
Ferrocyanure ferrique, **650**; — préparation, 650.
Filtration, 233, **241**; — choix du papier, 260; — marche à suivre en analyse, 263; — accélérée par aspiration, 254; — accélérée par compression, 258; — à chaud, 253; — au papier, 242; — avec chauffage à la vapeur, 253; — avec l'entonnoir bordé, 257; — avec succion, 255; — avec succion sur cône de platine, 256; — dans les opérations qualitatives, 242; — dans les opérations quantitatives, 260; — des liquides volatils, 253; — en vase clos, 253; — par les étoffes, 242; — rapide, 254; — sur tampons, 251.
Filtre, **241**; — à plis, **243**; — d'amiante, 251, 257; — de charbon animal, 251; — de coton, 251, 257; — de matière pulvérulente, 251; — de sable, 251; — de verre pilé, 251; — doublé de toile, 248; — sans plis, 249.
Filtre-presse, **258**, 281.
Filtres, cendres qu'ils laissent, 262; — divers, 264.
Fiole à fond plat, 117; — à jet, 274; — à laver, 274.
Flacon, 113.
Flacon d'essai, voy. *hydrotimètre*.
Flacon de Woulf, 115, 307.
Flacon laveur, 306.
Flacon tubulé, 115.
Flamme, **900**; — de réduction, 901; — disposée pour les essais à la flamme, 906; — d'oxydation, 901; — éclairante, 764.
Fleur de soufre, 438; — lavée, 438.
Fleurs argentines d'antimoine, voy. *oxyde d'antimoine*.
Fleurs de benjoin, voy. *acide benzoïque*.
Fluor, 502.
Fluorhydrique (acide), **502**, 543; — action sur l'acide silicique, 543; — action sur les silicates, 544; — pour graver le verre, 129; — préparation, 502; — réactif, 888.
Fluorure d'aluminium et de sodium, 579.
Fluorure de calcium, 543; — dissolution, 913; — réactif, 894.
Fluorure de silicium, **543**; — action de l'eau, 544; — préparation, 543.
Fluorures, caractères analytiques, 964.
Fluosilicique (acide), voy. *acide hydrofluosilicique*.
Flux blanc, 566.
Flux noir, 566.
Foie d'antimoine, 685.
Foie de soufre, 559.
Fontaine à mercure, 718.
Force élastique des vapeurs, 160.
Formène, **753**, 755, 759, 763, 764; — préparation, 753; — propriétés chimiques, 755; — rendu éclairant, 764.
Formène monochloré, **755**; — action des alcalis, 803; — agent de réfrigération, 105; — liquéfaction, 757; — préparation, 756, 757, 758; — production, 755.
Formène trichloré, voy. *chloroforme*.
Formène tri-iodé, voy. *iodoforme*.
Formiate alcalin, 761, **845**.
Formiate de baryte, 845.
Formiate de chaux, 760.
Formiate de plomb, 761, 845.
Formiate de potasse, 761.
Formiates, **845**; — caractères analytiques, 964.
Formique (acide), 762, 839, **843**; — préparation, 844; — réactions, 846; — synthèse, 843.
Formique (éther), 799.
Formique (nitrile), voy. *acide cyanhydrique*.
Formique (nitrile de l'éthylammine), 880.
Formonitrile, voy. *acide cyanhydrique*.
Fourneau, **48**; — à bassine, 48; — à brûleurs Bunsen, 61; — à charbon de bois, 48; — à creuset, de M. Perrot, 65; — à incinérer, 61; — à manche, 49; — à moufle, 51, 66, 148; — à moufle, de M. Perrot, 66; — à queue, 49; — à réverbère, 49; — à tubes, 50; — à vent, 53; — de M. Gore, 69; — de MM. Forquignon et Leclerc, 69; — de coupelle, 51.
Frigorifère de M. Vincent, 108.
Fritte, 625.
Fromage en terre, 133.
Fuchsine, 870.
Fuites, leur recherche dans les appareils, 290.
Fulmi-coton, **825**; —, emploi comme matière filtrante, 257, 264; — pour collodion, **826**.
Fusion, 156; — agent de réfrigération, 100; — méthodes, 160; — température, 156; — aqueuse, 157; — ignée, 156, 157; — pâteuse, 156.

G

Galactose, 863.
Galène, essai, 1132.
Garance, 770.
Gaz, absorption par un liquide, 305; — appareils pour les dessécher, 316; — appareils pour leur préparation continue, 284; — appareils pour leur préparation intermittente, 291; — coefficient d'absorption, 305; — conservation, 283, **318**; — dessiccation, 283, **313**, 315; — dissolution, 283, 305, **311**; — lavage, 283, **305**; — liquéfaction, 347; — mesurage, 283, **322**; — pression partielle de leurs mélanges, 305; — production, 283, **284**; — recueillement, 283, **295**, 297, 301, 302; — so-

lubilité, 305; — transvasement, 283, **295**, 303.
Gaz ammoniac, voy. *ammoniaque.*
Gaz carbonique, voy. *anhydride carbonique.*
Gaz comprimés, 326.
Gaz d'éclairage, voy. *gaz de houille.*
Gaz de houille, 54, **763**; — agent de chauffage, 54; — présence de l'acétylène, 740.
Gaz de l'eau, 528.
Gaz des marais, voy. *formène.*
Gaz hilarant, 410.
Gaz nitreux, 413.
Gaz oléfiant, voy. *éthylène.*
Gazomètre à eau, 318; — à mercure, 381; — aspirateur, 335; — employé au mesurage des gaz, 323; — employé comme soufflerie, 347.
Gaz tonnant, 381.
Gaz raréfiés, 326.
Gaz sulfureux, voy. *anhydride sulfureux.*
Glace, agent de réfrigération, 101.
Glucosate de chaux, 815.
Glucose, 706, 776, **810**, 818, 823, 834; — dosage, 1177; — dosage dans le vin, 1193; — dosage et recherche dans l'urine, 1208; — préparations, 811, 813; — purification, 813; — réactions, 814.
Gluten, 821; — dosage dans une farine, 1183.
Glycéri-margarique (éther), 808.
Glycérine, 776, **808**, 854; — cristallisation, 809; — distillation, 809; — dosage dans un savon, 1177; — préparation, 808; — purification, 809.
Glycéri-oléique (éther), 808.
Glycéri-stéarique (éther), 808.
Glycol, voy. *glycol ordinaire.*
Glycol dichlorhydrique, voy. *chlorure d'éthylène.*
Glycol ordinaire, **807**; — préparation, 807.
Glycose, voy. *glucose.*
Goudron de houille, 769.
Goulot, 113.
Graduation arbitraire des instruments, 38.
Graduation des vases de verre, 29.
Graisses, 854.
Graphite, 520, **521**.
Gras (acides), dosage dans un savon, 1175.
Gravure du verre à l'acide fluorhydrique, 129.
Grès-cérame, 132.
Grillage, 146, **147**.
Grille à analyse chauffée au gaz, 61; — à charbon, pour les tubes, 51; — à distiller l'acide sulfurique, 456; — à gaz pour tubes, 61; — à pétrole lourd, 82.

H

Harmonica chimique, 383.
Hématite rouge, voy. *sesquioxyde de fer.*
Huile des Hollandais, voy. *chlorure d'éthylène.*
Huile de vitriol, 453.
Huile grasse, dosage dans une semence oléagineuse, 1175.
Humidité, 198; — dosage, 1034.
Hydrate de baryte, **601**; — préparation, 601, 602; — réactif, 889.
Hydrate de benzyle, voy. *alcool benzylique.*
Hydrate de chaux, **609**; — préparation, 609.
Hydrate de chloral, 761, 834; — eau, 1174.
Hydrate de chlore, 471, **473**.
Hydrate de phényle, 828.
Hydrate de potasse, **547**; — action du chlore, 562; — degré alcalimétrique, 1090; — densités des dissolutions aqueuses, 550; — dosage alcalimétrique, 1088; — essai, 551; — lessive, 550; — préparation, 547; — réactif, 880; — recherche toxicologique, 999; — titre alcalimétrique, 1090; — titre pondéral, 1090; — à la chaux, 547; — à l'alcool, 550, 551; — fondu, 549; — normal, 1031; — pur, 551; — titré, 1031.
Hydrate de quinine, 873.
Hydrate de soude, **567**; — degré alcalimétrique, 1092; — densités des solutions aqueuses, 568; — dosage alcalimétrique, 1091; — dosage en présence du carbonate, 1092, 1093; — essai, 569; — préparation, 567; — réactif, 889; — recherche toxicologique, 999; — titre alcalimétrique, 1092; — titre pondéral, 1092; — à la chaux, 567; — à l'alcool, 568; — normal, 1031; — pur, 569; — titré, 1031.
Hydrate d'éthylène, voy. *alcool ordinaire.*
Hydrate d'oxyde de bismuth, réactif, 889.
Hydrate d'oxyde de calcium, voy. *hydrate de chaux.*
Hydrate d'oxyde de cuprosacétyle, 739.
Hydrate d'oxyde de lipyle, voy. *glycérine.*
Hydrate d'oxyde de méthyle, voy. *alcool méthylique.*
Hydrate d'oxyde de potassium, voy. *hydrate de potasse.*
Hydrate d'oxyde de sodium, voy. *hydrate de soude.*
Hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium, 867.
Hydrate d'oxyde d'éthyle, voy. *alcool ordinaire.*
Hydrocarbonate de magnésie, 617, **619**; — préparation, 619.
Hydrocarbonate de plomb, 702.
Hydrocarbonate de zinc, 635.
Hydrochlorique (acide), voy. *acide chlorhydrique.*
Hydroferrocyanate de potasse, voy. *ferrocyanure de potassium.*
Hydrofluosilicique (acide), **544**; — préparation, 544; — réactif, 888.

Hydrogène, **374**, 528, 764; — action du chlore, 475; — combinaison au chlore, **485**; — combinaison directe au carbone, 740; — combustions, 381, 413, 416; — diffusibilité, 385; — dosage dans les matières organiques, 1151; — éteint les corps en combustion, 384; — faiblesse de sa densité, 384; — gonflant des bulles de savon, 385; — préparations, 292, **374**, 376, 377, 378; — propriétés chimiques, 381; — purification, 377; — réducteur, 386, 388, 389; — rendu éclairant, 764; — transvasement, 385.
Hydrogène bicarboné, voy. *éthylène*.
Hydrogène phosphoré, 500, **511**, 986.
Hydrogène phosphoré gazeux, **511**; — dissolution dans le sous-chlorure de cuivre acide, 710; — préparation, 511, 514; — purification, 515; — non spontanément inflammable, 513; — spontanément inflammable, 513, 514.
Hydrogène phosphoré liquide, 513.
Hydrogène phosphoré solide, 513.
Hydrogène protocarboné, voy. *formène*.
Hydrogène sulfuré, 388, **459**, 685; — action de l'acide azotique, 464; — action sur l'acide sulfureux, 465; — action de l'iode, 501, 1059; — action de l'oxygène, 463; — action des oxydants, 464; — action du chlore, **477**; — action sur le bioxyde de plomb, 464, 699; — action sur les sels, 465; — combinaison avec les bases, 465; — dissolution aqueuse, 463; — dosages, 1059, 1060; — préparations, 459, 461; — production intermittente, 295; — propriétés chimiques, 463; — propriétés réductrices, 464; — réactif, 886; — solubilité dans l'eau, 463.
Hydrosulfite de soude acide, 587; — propriétés réductrices, 588.
Hydrosulfites de soude, 587.
Hydrosulfurique (acide), voy. *hydrogène sulfuré*.
Hydrotimètre, 1037.
Hydrotimétrie, 1036.
Hydrure de benzoyle, voy. *aldéhyde benzoïque*.
Hydrure de carbone (bi), voy. *éthylène*.
Hydrure de carbone (proto), voy. *acétylène*.
Hydrure de carbone (quadri), voy. *formène*.
Hydrure de méthyle, voy. *formène*.
Hydrure de phényle, voy. *benzine*.
Hydrure de salicyle, voy. *aldéhyde salicylique*.
Hydrure d'éthylène monochloré, voy. *éther chlorhydrique*.
Hydrure de trichloracétyle, voy. *chloral*.
Hypoazoteux (anhydride), 411.
Hypoazotide, **418**, 448, 454, 455; — décomposition par l'eau, 419; — préparation, 418.
Hypoazotique (acide), voy. *hypoazotide*.
Hypoazotique (anhydride), voy. *hypoazotide*.
Hypochloreux (acide), **480**; —action décolorante, 481; — action de l'argent, 481; — action sur l'oxyde d'argent, 481; — préparation, 480; — propriétés oxydantes, 480.
Hypochloreux (anhydride), 480.
Hypochlorite de chaux, 564, **611**, 699.
Hypochlorite de potasse, 561.
Hypochlorite de soude, **574**, 699; — préparations, 574, 575; — propriétés, 575; — réactif, 892.
Hypochlorites, analyse, 1068.
Hyponitrique (acide), voy. *hypoazotide*.
Hypophosphite de chaux, 514.
Hypophosphorique (acide), 505.
Hyposulfite de soude, **583**; — action des acides, 584; — préparation, 583; — sursaturation des dissolutions, 584; — réactif, 892.
Hyposulfites, action de l'iode, 1053, 1071 — caractères analytiques, 964; — dosage, 1053.
Hyposulfureux (acide), dosage, 1053.

I

Incinération, 146, **148**; — emploi en toxicologie, 976; — d'un filtre, 152.
Indicateurs colorés, 1027.
Indigo, réactif, 896.
Infusion de noix de galle, réactif, 896.
Intermédiaires pour chauffage, 83, 85, 91.
Instruments à graduation arbitraire, 38; — d'un usage général, **1**.
Invertine, 778.
Iodate de potasse, 551.
Iode, **496**; — action de l'acide sulfureux, 447, 1055; — action de l'hydrogène sulfuré, 502, 1059; — action sur les cyanures, 1172; — action sur les hyposulfites, 1053, 1071; — dosage, 1071; — dosage dans les matières organiques, 1169; — préparations, 496, 497, 498.
Iodhydrate d'éthylène, voy. *éther iodhydrique*.
Iodhydrate d'hydrogène phosphoré, 500.
Iodhydrique (acide), **499**; — dissolution aqueuse, 500; — préparations, 499, 501.
Iodhydrique (éther), **791**; — préparation, 791.
Iodique (acide), action de l'acide sulfureux, 448.
Iodoforme, **762**; — préparation, 762; — purification, 763.
Iodure d'amidon, 823.
Iodure d'argent, dissolution, 914.
Iodure de bismuth et de potassium, réactif, 1013.
Iodure de formyle, voy. *iodoforme*.
Iodure de mercure, **726**; — préparation, 727.
Iodure de mercure (bi), voy. *iodure de mercure*.
Iodure de mercure et de potassium, réactif, 1013.

Iodure de mercure jaune, 726; — rouge, 726.
Iodure de mercure (proto), voy. *sous-iodure de mercure*.
Iodure de mercure (sous), **726**; — préparation, 726.
Iodure de méthyle di-iodé, voy. *iodoforme*.
Iodure de phosphore (tri), 499, 791.
Iodure de potassium, **554**; — préparations, 554, 555; — réactif, 890.
Iodure de potassium ioduré, 1013.
Iodure de plomb, **700**; — cristallisation, 701; — préparation, 700.
Iodure de tétraméthylammonium, 867.
Iodure d'éthyle, voy. *éther iodhydrique*.
Iodure mercureux, voy. *sous-iodure de mercure*.
Iodure mercurique, voy. *iodure de mercure*.
Iodures, action du permanganate de potasse, 1073; — caractères analytiques, 964; — dosages, 1072, 1073.
Iris, 1150.
Isomorphisme des aluns, 657.
Isopropylacétique, voy. *acide valérianique ordinaire*.
Isopurpurate de potasse, 830.
Isovalérianique (acide), voy. *acide valérianique ordinaire*.

J

Jaugeage des pipettes, 29; — des vases, 23.
Joints de caoutchouc, 357.

K

Kermès minéral, **682**; — préparations, 682.
Kiésérite, 552, **621**.
Kyanol, voy. *aniline*.

L

Laboratoire du fourneau à réverbère, 49.
Lactobutyromètre, 1195.
Lait, analyse, 1194.
Lait de chaux, 547, **611**.
Laiton, analyse, 1141.
Lames de cuivre, de fer et de zinc, 890.
Lampe à alcool, 81; — à double courant d'air, 81; — de Berzelius, 81; — d'émailleur, au gaz, 66; — d'émailleur, à l'huile, 68; — philosophique, 383.
Laques, 627.
Lavage, 233, **269**; — automatique, 279; — continu, 280; — des gaz, 283, **305**; — des précipités, théorie, 271; — méthodique des précipités, 274; — par décantation, 270; — par décantation avec filtration, 273; — par le filtre-presse, 281; — par un liquide sous pression, 281; — sur un filtre avec aspiration, 278, 280; — sur les filtres en tampon fibreux, 280; — sur les filtres en papier, 277.
Laveur, 309; — de M. Winkler, 311; — de Cloëz, 309.
Lessive de potasse, 550; — des savonniers, 568.
Lévigation, 44.
Lévulosate de chaux, 815.
Lévulose, 707, **815**, 818; — cristallisation, 816; — dosage, 1179; — préparation, 815.
Levure de bière, 776, 778.
Lime bâtarde, 352.
Limonite, voy. *sesquioxyde de fer hydraté*.
Lingotière, 677.
Liquéfaction des gaz, 103, 347; — par la compression, 348; — par la détente, 349.
Liquéfaction des vapeurs, 103.
Liqueur acidimétrique, 1030.
Liqueur alcalimétrique, 1024.
Liqueur arsénieuse normale, 1068.
Liqueur citro-magnésienne, 1080.
Liqueur de Barreswill, 814.
Liqueur décime, 1023.
Liqueur décime d'argent, 1065.
Liqueur de Fehling, 814.
Liqueur de Labarraque, 575, 802, 1069.
Liqueur demi-normale, 1023.
Liqueur d'épreuve, voy. *liqueur hydrotimétrique*.
Liqueur des cailloux, 596.
Liqueur des Hollandais, voy. *chlorure d'éthylène*.
Liqueur des Hollandais bromée, voy. *bromure d'éthylène*.
Liqueur fumante de Libavius, voy. *bichlorure d'étain*.
Liqueur hydrotimétrique, 1037.
Liqueur normale, 1023.
Liqueur normale d'indigo, 1049.
Liqueur titrée, 1022, **1023**.
Litharge, voy. *protoxyde de plomb*.
Lithium, caractères des sels, 929.
Lixiviation, 205; — à chaud, 209.
Longueurs, leur détermination, 39.
Lut réfractaire, 187.
Luts divers, 358.

M

Macération, 204.
Mâche-bouchon, 351.
Machine pneumatique, 326; — à mercure, 304.
Magenta, 870.
Magistère de bismuth, voy. *sous-azotate de bismuth*.
Magnésie, **616**; — préparations, 617.
Magnésie anhydre, 616.
Magnésie blanche, voy. *hydrocarbonate de magnésie*.
Magnésie calcinée, voy. *magnésie*.
Magnésie hydratée, 617, 619.
Magnésium, **616**; — caractères des sels, 929; — dosage dans une dolomie, 1017; — dosages, 1102, 1103.

Main en cuivre, 1152.
Malaconise, voy. *oxyde de cuivre*.
Malates, caractères analytiques, 966.
Malt, 777, 819.
Maltose, 777, **819**; — préparation, 819.
Manganèse, 659; — caractères des sels, 929; — dosage, 1119.
Manganate de potasse, **665**; — préparation, 664.
Manganate de potasse (per), **665**; — action sur les iodures, 1073; — préparation, 665; — propriétés, 666; — réactif, 891; — réduction par l'eau oxygénée, 400; — titrages, 1112, 1124.
Manganates alcalins (per), titrages, 1112, 1124.
Manganique (acide per), 367.
Manipulation des gaz, 282.
Mannite, **809**; — préparation, 810.
Manomètre à eau, 72; — de M. Schoffield, 72.
Manomètres, 336; — barométriques, 336; — pour le gaz d'éclairage, 71.
Marc de soude, 577.
Marche à suivre pour déterminer la base d'un sel isolé, 918; — pour déterminer l'acide d'un sel isolé, 956; — pour déterminer les acides dans un mélange de plusieurs sels, 967; — pour déterminer les bases dans un mélange de sels, 931; — pour déterminer les bases dans un mélange de sels contenant des acides qui modifient les réactions des oxydes métalliques, 949.
Marmite en fonte, 134.
Martite, voy. *sesqui-oxyde de fer*.
Massicot, voy. *protoxyde de plomb*.
Mastics divers, 359.
Matras, 117; — à fond plat, 117; — à oxyde de cuivre, 1153; — d'essayeur, 117; — scellé, 343.
Matière amylacée, voy. *amidon*.
Matière perlée de Kerkringius, voy. *acide antimonique monobasique*.
Matières colorantes de la bile, recherche dans l'urine, 1270..
Matières desséchantes, 313.
Matières organiques, action du chlore, 478; — analyse qualitative, 916; — combustions, 372, 412; — dosage de l'azote, 1160; — dosage du carbone, 1151; — dosage de l'hydrogène, 1151; — dosage de l'iode, 1169; — dosage du brome, 1169; — dosage du chlore, 1166, 1169.
Matières sucrées, dosage, 1177.
Mauvéine, 869.
Mélanges réfrigérants, 101.
Mélasse, analyse, 1181.
Mercure, **716**; — action de l'iode, 726; — caractères des sels, 929; — congélation, 110; — dosages, **1143**, 1144; — essai, 719; — préparation, 716; — purification, 718; — recherche toxicologique, 1005; — recherche toxicologique en présence de l'acide cyanhydrique, 1019.
Mercure de vie, voy. *oxychlorure d'antimoine*.
Mesurage des gaz, 283, 322; — des liquides, 21; — substitué à la pesée, 19.
Mesures de longueur, 39.
Méta-antimoniate de potasse, 680.
Méta-antimoniate de potasse acide, **681**; — préparation, 681; — réactif, 891.
Méta-antimoniate de potasse neutre, 681.
Méta-antimoniate de potasse (bi), voy. *méta-antimoniate de potasse acide*.
Méta-antimoniates, 679.
Méta-antimoniates acides, 679.
Méta-antimoniates (bi), 679.
Méta-antimoniates neutres, 679.
Méta-antimonique (acide), 679.
Métal anglais, analyse, 1128.
Métalloïdes, 361; — dosage, 1033; — recherche toxicologique, 980.
Méta-oxybenzoïque (acide), 864.
Méta-oxybenzoïque (aldéhyde), 838.
Métaphosphorique (acide), **507**; — préparations, 507, 508.
Métarsénique (acide), 520.
Métastannate de protoxyde d'étain, 670.
Métastannique (acide), 669, **670**.
Métaux, **547**; — dosage, 1087; — recherche toxicologique, 999.
Méthane, voy. *formène*.
Méthodes d'analyse, 914.
Méthylammine, **865**; — préparations, 865, 866.
Méthylammine (mono), voy. *méthylammine*.
Méthylammine (tri), **866**; — dissolution aqueuse, 867; — préparation, 867.
Méthylbenzoïque (éther), 804.
Méthyl-chlorhydrique (éther), voy. *formène monochloré*.
Méthyl-chlorhydrique bichloré (éther), voy. *chloroforme*.
Méthylène, voy. *alcool méthylique*.
Méthylène (di), voy. *éthylène*.
Méthylformique (éther), 804.
Méthyliaque, voy. *méthylammine*.
Méthyliodhydrique (éther), action de l'ammoniaque, 865; — action de la triméthylammine, 868.
Méthyliodhydrique (éther di-iodé), voy. *iodoforme*.
Méthylique (alcool), 756, **803**; — purification, 803; — synthèse, 803.
Méthylique (éther), 757.
Méthylkétone (di), voy. *acétone*.
Méthyloxalique (éther neutre), **804**; — préparation, 804.
Mine de plomb, voy. *graphite*.
Minerais de cuivre, analyse, 1142.
Minerais de fer, analyse, 1115.
Minerais de zinc, analyse, 1110.
Mixture magnésienne, 1074.
Molybdate d'ammoniaque, préparation, 893; — réactif, 893.
Molybdique (acide), réactif, 1012.
Molette, 45.
Monte-jus, 259.
Mordançage, 620.

Morphine, dosage, 1184; — recherche toxicologique, 1014.
Mortier, 131; — d'Abich, 43; — d'agate, 44.
Mortiers, 42.
Mouffe, 52, 148; — à gaz, 66, 154.
Moulin, 45.
Mousse de platine, 381.
Mouture, 45.
Mucique (acide), **863**; — préparation, 863.
Murexide, 1207.
Muriatique (acide), voy. *acide chlorhydrique.*

N

Naphtaline, 764, **768**; — préparation, 769; — sublimation, 769.
Nickel, caractères des sels, 929.
Nitrate, voy. *azotate.*
Nitre, voy. *azotate de potasse.*
Nitreux (acide), voy. *acide azoteux.*
Nitreux (oxyde), voy. *bioxyde d'azote.*
Nitrique (acide), voy. *acide azotique.*
Nitrobenzine, 766, **767**; — transformation en aniline, 868.
Nitrobenzine (bi), **768**; — préparation, 768.
Nitrobenzine (di), voy. *binitrobenzine.*
Nitrobenzine (méta-di), voy. *binitrobenzine.*
Nitrobenzine (ortho-di), 768.
Nitrobenzine (para-di), 768.
Nitrocellulose, 825.
Nitrogène, 400.
Nitrosyle, 413.
Niveau constant pour bain-marie, 86.
Noir animal, **521**; — pouvoir absorbant, 522; — pouvoir décolorant, 523; — emploi comme réactif des alcaloïdes, 1013.
Noir animal lavé, 523.
Noir d'aniline, 869.
Noir de fumée calciné, 558.
Notes de laboratoire, 359.
Nourrir les cristaux, 224.

O

Oléique (acide), 854.
Opérations dans les gaz raréfiés, 326; — dans les gaz comprimés, 326, 338.
Opium, essai, 1184.
Or, **737**; — caractères des sels, 930; — dosages, 1150.
Orangés n° 1 et n° 3, réactifs, 1170.
Orgue philosophique, 384.
Or mussif, voy. *bisulfure d'étain.*
Orthophosphorique (acide), voy. *acide phosphorique.*
Orthoxybenzoïque (acide), voy. *acide salicylique.*
Orthoxybenzoïque (aldéhyde), voy. *aldéhyde salicylique.*
Os, 521.
Osmogène, 217.
Osmomètre, 213.
Osmose, 213.
Outils divers, 359.
Ouverture des tubes scellés, 342.
Oxalate d'ammoniaque, *réactif*, 892.
Oxalate de méthyle neutre, voy. *éther méthyloxalique neutre.*
Oxalate de potasse, 566.
Oxalate d'éthyle neutre, voy. *éther oxalique neutre.*
Oxalates, caractères analytiques, 964.
Oxalique (acide), **858**; — action de la glycérine, 844; — dosages, 1171; — ... 860; — préparation, 858; — purification, 859; — réactif, 889; — recherche toxicologique, 1008; — synthèse, 6... — liqueur normale, 1026.
Oxalique (éther neutre), **798**; — préparation, 798.
Oxalique (nitrile), voy. *cyanogène.*
Oxalhydrique (acide), voy. *acide oxalique.*
Oxamide, **876**; — préparation, 876.
Oxanthracène, voy. *anthraquinon.*
Oxy-anthraquinon (di), voy. *alizarine.*
Oxy-anthraquinon (mono), 842.
Oxychlorure d'antimoine, **689**; — cristallisation, 690; — préparation, 689.
Oxychlorure de calcium, 425, 615.
Oxychlorure de cuprosacétyle, 739.
Oxychlorure de mercure, 480.
Oxychlorure de phosphore, 511, **515**; préparation, 518.
Oxychlorure de zinc, 635.
Oxyde azoteux, 410.
Oxyde azotique, 413.
Oxyde bismutheux, voy. *oxyde de bismuth*
Oxyde cuivreux, voy. *sous-oxyde de cuivre*
Oxyde cuivrique, voy. *oxyde de cuivre*
Oxyde d'antimoine, **677**; — dissolution, 914; — préparation, 677, 678.
Oxyde d'antimoine (penta), voy. *antimonique.*
Oxyde d'antimoine (per), voy. *acide timonique.*
Oxyde d'antimoine (proto), voy. *d'antimoine.*
Oxyde d'antimoine (tri), voy. *timoine.*
Oxyde d'argent, 400; — action sur l'... hypochloreux, 481.
Oxyde d'azote (bi), **413**; — action ... sulfate ferreux, 417; — action ... dante, 416; — analyse eudiométrique, 416; — combinaison avec l'oxygène, 415; — préparations, 413, 414, 415; produisant la combustion du phosphore, 416; — produisant la combustion du sulfure de carbone, 416; — propriétés chimiques, 415.
Oxyde d'azote (per), voy. *hyponitride.*
Oxyde d'azote (proto), **410**; — produits de la combustion de différents corps, 412; — formation, 414; — préparation, 410; — propriétés comburantes, 412.
Oxyde de baryum (bi), 600.

e baryum (proto), voy. *baryte.*
e bismuth, **691**; — préparation,
e calcium. voy. *chaux.*
: carbone, **524**, 632, 764; — action
:ygène, 528; — action sur l'oxyde
ivre, 529; — combinaison avec
843; — combinaison avec le sous-
re de cuivre, 526; — combus-
528, 529; — dissolution dans le
hlorure de cuivre acide, 710; —
étés chimiques, 528; — propriétés
rices, 529; — propriétés toxiques,
— préparations, 524, 526, 528;
ification, 526.
e chrome (sesqui), **651**; — cris-
tion, 652; — dissolution, 914;
parations, 652, 653.
le cobalt (per), 370.
e cuivre, **706**; — préparations,
08; — réactif, 889, 1152; — ré-
ns, 386, 529.
le cuivre ammoniacal, 825; —
', 1123.
de cuivre (bi), voy. *oxyde de*
.
e cuivre (proto), voy. *sous-oxyde*
vre.
e cuivre (sous), **704**; — prépara-
705.
e cupricum, voy. *oxyde de cuivre.*
e cuprosum, voy. *sous-oxyde de*
.
e fer magnétique, voy. *oxyde de*
lin.
le fer (per), voy. *sesquioxyde de*
e fer salin, 380, **640**; — prépara-
640.
e fer salin hydraté, 641.
e fer (sesqui), 452, **641**; — pré-
on, 643.
le fer (sesqui) anhydre, 641; —
rations, 641, 642.
e fer (sesqui) cristallisé, 642.
e fer (sesqui) hydraté, 641; —
rations, 642, 643.
e magnésium, voy. *magnésie.*
e manganèse (bi), 362, 363, **659**;
ais, 1119, 1121; — préparation,
— régénération, 659.
le manganèse, voy. *bioxyde de*
anèse.
le mercure, 400, **719**; — réactif,
de mercure (bi), voy. *oxyde de*
ire.
le mercure jaune, 719; — prépa-
, 721.
le mercure rouge, 719; — prépa-
, 719.
le méthyle, 757.
e plomb (bi), 400, **698**; — action
nhydride sulfureux, 448; — action
ydrogène sulfuré, 464; — prépa-
s, 480, 698, 699; — propriétés
ques, 699; — réactif, 889.
Oxyde de plomb (per), voy. *bioxyde de plomb.*
Oxyde de plomb (proto-), **697**; — préparation, 697; — réactif, 889.
Oxyde de plomb puce, voy. *bioxyde de plomb.*
Oxyde d'étain (proto), **668**; — préparation, 669.
Oxyde d'étain (bi), **669**; — dissolution, 914.
Oxyde d'étain (bi) anhydre, **669**.
Oxyde d'éthyle, voy. *éther ordinaire.*
Oxyde de zinc, **634**; — préparations, 634; — réduction, 632.
Oxyde de zinc anhydre, 634.
Oxyde de zinc hydraté, 634.
Oxyde d'hydrogène (bi), 398.
Oxyde d'hydrogène (proto), 389.
Oxyde ferroso-ferrique, voy. *oxyde de fer salin.*
Oxyde ferrique, voy. *sesquioxyde de fer.*
Oxyde nitreux, 413.
Oxyde noir de cuivre, voy. *oxyde de cuivre.*
Oxyde noir de fer, voy. *oxyde de fer salin.*
Oxyde magnétique de fer, 380.
Oxyde mercurique, voy. *oxyde de mercure.*
Oxydes métalliques, réactifs, 889.
Oxyde stanneux, voy. *protoxyde d'étain.*
Oxyde stannique, voy. *bioxyde d'étain.*
Oxygène, **361**, 418, 474, 616; — agent de combustion, 370, 371, 372; — préparations, 361, 362, 363, 365, 366, 369; — propriétés chimiques, 370.
Oxymuriate d'étain, voy. *bichlorure d'étain.*
Ozone, **372**; — préparation, 372; — propriétés, 373; — réactions, 374.

P

Palmitique (acide), 854.
Papier à filtrer, 243; — cendres qu'il fournit, 262; — choix à faire, 260; — de Berzelius, 261; — de Suède, 261; — lavé, 261.
Papier de curcuma, 898.
Papier de tournesol, 898.
Papier Joseph, 243.
Papier parchemin, 213, **826**.
Paracyanogène, 881.
Paraffine, 314.
Paranaphtaline, voy. *anthracène.*
Para-oxybenzoïque (acide), 864; — préparation, 865.
Para-oxybenzoïque (aldéhyde), 838; — préparation, 839.
Parchemin végétal, voy. *papier parchemin.*
Passivité de l'étain, 670.
Partage des corps dissous entre plusieurs dissolvants, 201.
Perce-bouchons, 354.
Percement des bouchons, 353; — du verre, 121.
Percerette, 353.

Perchlorate de potasse, 365.
Perchlorique (acide), réactif, 1013.
Perle, 905 ; — de borax, 905 ; — de sel de phosphore, 906 ; — opaque au flamber, 906.
Pesée, 1, 4, 5, 16.
Pesées, leur notation, 16.
Phénique (acide), voy. *phénol ordinaire*.
Phénol ordinaire, **828**, 839 ; — combinaison au gaz carbonique, 864 ; — préparation, 828.
Phénol ordinaire monosodé, 864.
Phénol ordinaire trinitré, **829**, 1013 ; — préparation, 829.
Phénol-phtaléine, réactif, 898.
Phénylamine, voy. *aniline*.
Phénylique (alcool), voy. *phénol ordinaire*.
Phénylsulfurique (acide), 829.
Phocénique (acide), voy. *acide valérianique ordinaire*.
Phosphate ammoniaco-magnésien, **622**, 1074 ; — préparation, 623.
Phosphate d'ammoniaque, 508 ; — Réactif, 892.
Phosphate de chaux, 514 ; — des os, 422.
Phosphates de chaux naturels, analyse, 1079.
Phosphate de soude et d'ammoniaque, réactif, 893.
Phosphate de soude ordinaire, voy. *phosphate disodique*.
Phosphate dicalcique, 592, **612** ; — préparations, 612, 613.
Phosphate disodique, **591** ; — essai, 594 ; — préparations, 591, 592 ; — purification, 593 ; — réactif, 892.
Phosphate monocalcique, 591.
Phosphate tricalcique, 591.
Phosphates, caractères analytiques, 964 ; — dosage dans l'urine, 1206.
Phosphatique (acide), 505.
Phospho-antimonique (acide), réactif, 1013.
Phospho-molybdate de soude, réactif, 1013.
Phosphore, **503**, 509 ; — action de l'oxygène, **505** ; — action du chlore, 475 ; — actions réductrices, 506 ; — action sur l'azotate d'argent, 506 ; — action sur le sulfate de cuivre, 506 ; — combustions, 371, 412, 416, 507 ; — dosage, 1074 ; — formes allotropiques, 506 ; — fusion, 504 ; — mise en bâtons, 504 ; — propriétés chimiques, 504 ; — recherche toxicologique, 982, 985 ; — transformations réciproques de ses formes allotropiques, 506.
Phosphore amorphe, voy. *phosphore rouge*.
Phosphore blanc, voy. *phosphore*.
Phosphore de Homberg, voy. *chlorure de calcium*.
Phosphore rouge, 503, 509.
Phosphoreux (acide), 505, **506** ; — préparation, 506 ; — réactif, 888.
Phosphorique (acide), 505, **509** ; — dosages, 1074, 1076, 1078, 1079, 1081 ; — préparations, 509, 511.
Phosphorique (acide méta), voy. *métaphosphorique*.
Phosphorique (acide ortho), voy. *phosphorique*.
Phosphorique (acide pyro), voy. *pyrophosphorique*.
Phosphorique (acide assimilable), 1082.
Phosphorique (acide ordinaire), voy. *phosphorique*.
Phosphorique (acide rétrogradé), 1082.
Phosphorique (acide soluble), 1082.
Phosphorique (acide total), 1082.
Phosphorique (acide tribasique), voy. *phosphorique*.
Phosphorique (anhydride), 505 ; — de l'eau, 507 ; — préparation, 507.
Phospho-tungstate de soude, réactif, 1
Phosphure d'argent, 506.
Phosphure de calcium, 511.
Phosphure de chaux, 511.
Phosphure de cuivre, 506.
Photène, voy. *anthracène*.
Phtaléine du phénol, 1027 ; — réactif,
Picrique (acide), voy. *phénol ordinaire nitré*.
Pierre à cautère, voy. *hydrate de pot*
Pierre hydrargyrique, 194.
Pierre infernale, 735.
Pigments biliaires, recherche dans l'ur 1209.
Pile de Smithson, 1005.
Pilon, 131.
Pince à vis, 347 ; — brucelle, 145 ; — Mohr, 34.
Pinces, 144.
Pipette, 240.
Pipette à gaz, 304 ; — courbe, 306 ; de Doyère, 304.
Pipettes graduées, 38.
Pipetes jaugées, 25 ; — à deux trait — construction, 28 ; — vérification, — mode d'emploi, 26.
Pissette, 274.
Planche percée, 140.
Platine, **738** ; — capsule, 134 ; — cu tère des sels, 930 ; — creuset, 13 dosages, **1151** ; — nettoyage, 13 substances qui l'attaquent, 136.
Plâtrage d'un vin, dosage, 1194.
Plattnérite, voy. *bioxyde de plomb*.
Plissage d'un filtre, 244.
Plomb, **695** ; — caractères des sels, 9 — dosages, 1130, 1132 ; — métallur 695, 696 ; — préparations, 695, — recherche toxicologique, 1001 ; — paration d'avec l'étain, 1133.
Plombagine, voy. *graphite*.
Plomb corné, voy. *chlorure de plomb*.
Plombique (acide), voy. *bioxyde plomb*.
Plomb pauvre, 1149.
Poids, 12 ; — essai, 13.
Point critique, 348.
Point d'ébullition, 162, 348 ; — déter nation, 163.
Point de fusion, 156.
Point de liquéfaction, 347.

Point de solidification, 220.
Pompe à air, 326; — à mercure, 333; — à pulsations, 332; — de Natterer, 348.
Pompe-sirène, 332.
Ponce potassée, 314.
Ponce sulfurique, 313.
Porcelaine, 130.
Porphyre, 45.
Porphyrisation, 45.
Polianite, voy. *bioxyde de manganèse*.
Potasse, voy. *hydrate de potasse*.
Potasse caustique, voy. *hydrate de potasse*.
Potassium, 547; — action sur l'eau, 378; — caractères des sels, 930; — dosage, 1087.
Poterie d'étain, analyse, 1133.
Poterie réfractaire, 132.
Poudre-coton, 825.
Poudre d'Algaroth, voy. *oxychlorure d'antimoine*.
Poussière de zinc, 770.
Précipitant, 228.
Précipitation, 46, 221, 228; — électrochimique, 232; — fractionnée, 231; — par diminution de solubilité, 231; — par réaction, 228.
Précipité, 228; — calcination, 150; — calcination à l'état humide, 152; — récolte sur les filtres, 264; — séparation d'avec le filtre, 152.
Précipité *per se*, voy. *oxyde de mercure*.
Précipité rouge, voy. *oxyde de mercure*.
Presses, 265.
Pression du gaz d'éclairage, mesure, 71; — régulateurs, 72.
Pression partielle des gaz mélangés, 305.
Principe doux des huiles, voy. *glycérine*.
Prise d'essai, 1021.
Production des gaz, 283, 284.
Propionique (nitrile), 879; — action de l'eau, 880; — préparation, 880.
Propionitrile, voy. *nitrile propionique*.
Prussiate jaune de potasse, voy. *ferrocyanure de potassium*.
Prussiate rouge de potasse, voy. *ferricyanure de potassium*.
Prussique (acide), voy. *acide cyanhydrique*.
Pseudomorphose, 583.
Pulvérisation, 42, 45.
Pulvériseur de pétrole pour chauffage, 83.
Purpurine, 843.
Pyrite, dosage du soufre, 1061.
Pyro-acétique (éther), voy. *acétone*.
Pyro-antimoniate de potasse, voy. *méta-antimoniate de potasse acide*.
Pyro-antimonique (acide), 679.
Pyro-arsénique (acide), 520.
Pyroligneux (acide), 846; — dosage, 1170.
Pyrolignites, 847.
Pyrolusite, voy. *bioxyde de manganèse*.
Pyrophore de Gay-Lussac, 558.
Pyrophosphate de soude, voy. *pyrophosphate disodique*.
Pyrophosphate disodique, 594; — préparation, 594.
Pyrophosphorique (acide), 508; — préparation, 508.
Pyroxyle, 825.

Q

Queue de rat, 353.
Quinine, 873; — caractères analytiques, 1015; — dosage dans un quinquina, 1186.
Quinoléine, 871; — préparation, 871; — purification, 873.
Quinoline, voy. *quinoléine*.
Quinquina, 1186.

R

Racine sucrée, analyse, 1181.
Ramollir le verre, 121.
Rampes de brûleurs Bunsen, 61.
Râpage des bouchons, 352.
Râpe à bouchons, 352; — queue de rat, 353.
Râtelier à tubes, 140.
Réactif cupro-potassique, son emploi en analyse, 814, 1177, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183.
Réactif de Schweizer, 824.
Réactifs de l'analyse minérale, 885; — des alcaloïdes, 1012.
Réaction exothermique, 366.
Réactions productrice du vide, 335.
Recherches toxicologiques, 976.
Récipient florentin, 236.
Recueillement des gaz, 283, 295; — d'un gaz sur l'eau, 297; — d'un gaz sur le mercure, 301; — d'un gaz par déplacement, 302.
Reflux (réfrigérant disposé à), 99.
Réfrigérants, 96, 169, 171.
Réfrigération, 95.
Refroidissement (obstacles apportés au), 111; — du verre, 122.
Registre de laboratoire, 359.
Régulateur de débit pour les gaz, 75; — de la pression du gaz, 72; — de l'aspiration, 1155; — de température, 76; — du vide, 337.
Régule d'antimoine, voy. *antimoine*.
Résidus d'iode, traitement, 498.
Rétrogradation dans la distillation fractionnée, 178; — des superphosphates, 1081.
Réverbère de fourneau, 49.
Rochage, 1150.
Rouge d'Angleterre, voy. *sesquioxyde de fer*.
Rouge d'aniline, 869, 870.
Rouille, voy. *sesquioxyde de fer hydraté*.
Rosaniline, 869.

S

Sable de mer pour nettoyer le platine, 135.
Saccharin (acide), voy. *acide oxalique*.
Saccharose, voy. *sucre de canne*.
Saccharoside calcique, 817.
Saccharoside dicalcique, 818.
Saccharoside tétracalcique, 818.

Sac en caoutchouc pour conserver les gaz, 322.
Safran de Mars apéritif, voy. *sesquioxyde de fer hydraté.*
Salicine, 839.
Salicylal, voy, *aldéhyde salycilique.*
Salicylate de soude, 864.
Salicylate de soude sodé, 864.
Salicyleux (acide), voy. *aldéhyde salycilique.*
Salicylique (acide), **864**; — dosage dans un vin, 1194; — purification, 865.
Salicilyque (aldéhyde), **838**; — préparation, 839.
Saligénine, 839.
Salpêtre, voy. *azotate de potasse.*
Saturation, 200.
Saturne, voy. *plomb.*
Savon, **855**; — essai, 1175; — de Marseille, 855; — de soude, 855.
Savons divers, 856.
Scorification, 147.
Seau en verre, 115.
Sel, détermination de l'acide, 952; — détermination de la base, 917.
Sel de nitre, voy. *azotate de potasse.*
Sel de phosphore, réactif, 893.
Sel de Saturne, voy. *acétate de plomb.*
Sel de Schlippé, voy. *sulfo-antimoniate de soude.*
Sel de soude, 577.
Sel de tartre, voy. *carbonate de potasse.*
Sel marin, voy. *chlorure de sodium.*
Sel métaillique, transformation en sel alcalin, 953.
Sel volatil, voy. *sesquicarbonate d'ammoniaque.*
Sels ammoniacaux, 596.
Sel sédatif de Homberg, voy. *acide borique.*
Sels mélangés. détermination des acides, 966; — détermination des bases, 939.
Sénarmontite, voy. *oxyde d'antimoine.*
Séparation mécanique des corps non miscibles, 233.
Séparation par décantation, 233.
Septum, 213.
Serpentin, 99.
Silicate de soude, **595**; — préparations, 595, 596.
Silicates, action de l'acide fluorhydrique, 544; — caractères analytiques, 965; — dissolution, 913; — recherche dans un savon, 1177.
Silice, voy. *acide silicique.*
Silicique (acide), action de l'acide fluorhydrique, 543; — dissolution, 913. — dosage, 1085.
Silicium, 543.
Siphon, 237.
Solférino, 870.
Solidification, **219**; — des corps dissous, 220; — (température de), 220.
Solubilité, **200**; — détermination 210.
Solution, 200.
Solution saturée, 200.
Sodium, 567; — action du chlore, 476; — action sur l'eau, 377; — caractères des sels, 930; — dosages, 1091.
Soucoupe de porcelaine, 131.
Soude, voy. *hydrate de soude.*
Soude caustique, voy. *hydrate de soude.*
Soudure des plombiers, analyse, 1132.
Soudure du verre, 127.
Soufflage d'une boule de verre, 127.
Soufflerie, 345.
Soufflet à pédale, **68**, **121**; — d'émailleur, 68.
Soufre, **434**; — action du bioxyde de plomb, 699; — action sur le charbon, 537; — combustions, 371, 442; — fusion, 434; — insoluble, 438; — mou, 436; — octaédrique, 436; — prismatique, 435; — trempé, 437.
Soufre (fleur de), 438; — lavée, 438.
Soufre doré d'antimoine, 683.
Stannique (acide), 669, **670**.
Stéarate d'éthyle, voy. *éther stéarique.*
Stéarique (acide), 851.
Stéarique (éther), **795**; — préparation, 795.
Stibine, 676.
Strontiane, 608.
Strontium, 608; — caractères des sels, 930; — dosage, 1095.
Strychnine, recherche toxicologique, 1165.
Sublimation, 166, **185**.
Sublimé corrosif, voy. *chlorure de mercure.*
Substitution, 756; — chlorée, 479; — nitrée, 767.
Succinate d'ammoniaque, 894.
Succinique (acide), 776.
Sucrate de chaux, **817**.
Sucre, voy. *sucre de canne.*
Sucre cristallisable, voy. *sucre de canne.*
Sucre d'amidon, voy. *glucose.*
Sucre de canne, 777, 813, **816**; — dosage, 1181; — oxydation, 858; — purification, 816; — de premier jet, 816.
Sucre de chiffons, 827.
Sucre de diabète, voy. *glucose.*
Sucre de fruits, voy. *glucose* et *lévulose.*
Sucre de lait, 733; — action de l'acide azotique, 863; — dosage, 1182, 1198.
Sucre de miel, voy. *glucose.*
Sucre de raisin, voy. *glucose.*
Sucre de Saturne, voy. *acétate neutre de plomb.*
Sucre incristallisable, voy. *lévulose.*
Sucre interverti, 705, 733, 813, 815, 818; — dosage, 1179, 776.
Sucres, 776; — bruts, analyse, 1181.
Sulfate d'alumine, 625, **630**; — préparation, 630; — réactif, 895.
Sulfate d'alumine et d'ammoniaque, voy. *alun d'ammoniaque.*
Sulfate d'alumine et de potasse, voy. *alun de potasse.*
Sulfate de chaux, réactif, 894.
Sulfate de cuivre, 440, **714**; — essai, 715; — préparations, 714; — purification, 715; — réactif, 896.
Sulfate de cuivre ammoniacal, **715**.
Sulfate de magnésie, 552, **621**; — essai.

622; — réactif, 895; — préparation, 621.
Sulfate de nitrosyle, 455.
Sulfate de plomb, 696; — dissolution, 913.
Sulfate de potasse, 557.
Sulfate de protoxyde de fer, 452, 461, 640, **648**; — préparation, 648; — purification, 648; — réactif, 895.
Sulfate de manganèse, 365, 470; — préparation, 662.
Sulfate de quinine basique, voy. *sulfate de quinine officinal*.
Sulfate de quinine officinal, **873**; — préparation, 874; — essai, 1189.
Sulfate de quinoléine acide, 873.
Sulfate de sesquioxyde de chrome et de potassium, voy. *alun de chrome et de potassium*.
Sulfate de sesquioxyde de fer, 452, 640, **648**; — préparation, 648.
Sulfate de soude acide, 422, 482; — réactif, 892.
Sulfate de soude (bi), voy. *sulfate de soude acide*.
Sulfate de soude neutre, 382, 569, 577, **588**, 619; — préparation, 589; — propriétés chimiques, 589; — purification, 589; — réactif, 891; — sursaturation des dissolutions, 589.
Sulfate d'éthyle acide, voy. *acide éthylsulfurique*.
Sulfate de zinc, 376, **636**; — préparation, 636; — purification, 637.
Sulfate d'oxyde de mercure, 441, 724, 725, 730.
Sulfate d'oxyde de mercure basique, **730**; — préparation, 730.
Sulfate ferreux, voy. *sulfate de protoxyde de fer*.
Sulfate ferrique, voy. *sulfate de sesquioxyde de fer*.
Sulfate manganeux, voy. *sulfate de protoxyde de manganèse*.
Sulfates, caractères analytiques, 965.
Sulfates terreux, dissolution, 913.
Sulféthylique (acide), voy. *acide éthylsulfurique*.
Sulfide hydrique, voy. *hydrogène sulfuré*.
Sulfhydrate d'ammoniaque, **597**; — essai, 599; — préparation. 597; — réactif, 889.
Sulfhydrate de soude, voy. *monosulfure de sodium*.
Sulfhydrate de sulfure d'ammonium, 598.
Sulfhydrate de sulfure de sodium, 571, 572, **573**; — action sur les sels métalliques, 573; — distinction du monosulfure, 572, 573; — préparation, 573.
Sulfhydrates de sulfures, 465.
Sulfhydrique (acide), voy. *hydrogène sulfuré*.
Sulfhydrométrie, 1059.
Sulfite de soude acide, 585, **586**; — préparation, 586; — réactif, 892.
Sulfite de soude (bi), voy. *sulfite acide de soude*.
Sulfite de soude neutre, **585**; — préparation, 585; — caractères analytiques, 965; — dosage, 1056.
Sulfites, 449.
Sulfites (bi), 449.
Sulfo-antimoniate de soude, 684.
Sulfocarbonate de potasse, 566.
Sulfocarbonates, 540.
Sulfocarbonique (anhydride), voy. *sulfure de carbone*.
Sulfocyanate de potasse, réactif, 891.
Sulfocyanate de zinc, réactif, 1014.
Sulfocyanure de potassium, voy. *sulfocyanate de potasse*.
Sulfovinate de baryte, voy. *acide éthylsulfurique*.
Sulfovinique (acide), voy. *acide éthylsulfurique*.
Sulfure d'ammonium, voy. *sulfhydrate d'ammoniaque*.
Sulfure d'antimoine, 682, 684, 685; — réduction par l'hydrogène, 388.
Sulfure de baryum, **604**; — préparation, 604.
Sulfure de carbone, **536**, 567; — action des alcalis, 540; — action du bioxyde d'azote, 540; — agent de réfrigération, 104; — combustion, 416, 540; — inflammabilité, 540; — préparation, 537; — propriétés chimiques, 540; — purification, 539; — réactif, 886.
Sulfure de carbone (bi), voy. *sulfure de carbone*.
Sulfure de fer (proto), 461, **644**; — préparation, 645.
Sulfure de mercure, 716, **721**.
Sulfure de mercure amorphe, voy. *sulfure de mercure noir*.
Sulfure de mercure noir, **721**; — préparation, 721.
Sulfure de mercure rouge, **721**; — préparations, 721, 722.
Sulfure de molybdène, 893.
Sulfure de plomb, action du fer, 696.
Sulfure de potasse, 559.
Sulfure de potassium (mono), **557**, 566; — préparations, 557; — pyrophorique, 558.
Sulfate de protoxyde de manganèse, 662.
Sulfure de sodium (mono), **569**; — action de l'anhydride carbonique, 572; — action de l'hydrogène sulfuré, 572; — action de l'oxygène, 572; — action sur les sels métalliques, 572; — distinction du sulfhydrate de sulfure, 572, 573; — préparations, 569, 573; — propriétés chimiques, 572; — réactif, 890.
Sulfure de sodium (poly), 572.
Sulfure de strontium, 608.
Sulfure d'étain (bi), **670**; — préparation, 671.
Sulfure d'étain (per), voy. *bisulfure d'étain*.
Sulfure mercurique, voy. *sulfure de mercure*.

Sulfures, caractères analytiques, 965; — réactifs, 889.
Sulfures insolubles, dosage, 1060.
Sulfures (mono), 465.
Sulfures solubles, dosage, 1060.
Sulfure stannique, voy. *bisulfure d'étain*.
Sulfureux (acide), **446**; — action sur l'acide iodique, 448; — action de l'hydrogène sulfuré, 465; — action de l'iode, 447, 1055; — action de l'oxygène, 447; — action des alcalis, 449; — action du chlore, 478; — action sur les matières colorantes, 449; — agent réducteur, 447; — dissolution dans l'eau, 446; — dosage, 1055; — réactif, 888.
Sulfureux (acide bibasique), 449.
Sulfureux (acide gazeux), voy. *anhydride sulfureux*.
Sulfureux (anhydride), **439**, 452; — action de l'eau, 445; — action de l'oxygène sec, 446, 450; — action sur l'acide azotique, 448; — action sur le bioxyde de plomb, 448; — agent de réfrigération, 105; — dissolution dans l'eau, 446; — incombustibilité, 445; — liquéfaction, 442; — préparation, 439, 441, 442; — propriétés chimiques, 445.
Sulfureux (anhydride liquide), conservation, 443; — préparation, 442; — propriétés, 444.
Sulfurique (acide), 447, **453**; — agent de dessiccation, 313; — densités de ses mélanges avec l'eau, 458; — dosages, 1056; — essai, 457; — préparations, 453; — production par l'oxygène, l'acide sulfureux et l'eau, 453; — purification, 455; — réactif, 887; — recherche toxicologique, 981.
Sulfurique (acide anglais), voy. *acide sulfurique*.
Sulfurique (acide anhydre), voy. *anhydride sulfurique*.
Sulfurique (acide bihydraté), 453.
Sulfurique (acide de Nordhausen), 451, 642.
Sulfurique (acide de Saxe), 451.
Sulfurique (acide fumant), 451.
Sulfurique (acide monohydraté), voy. *acide sulfurique*.
Sulfurique (acide normal), 1025.
Sulfurique (acide titré), 1024.
Sulfurique (anhydride), 449; — préparations, 450, 451.
Sulfurique (éther acide), voy. *acide éthylsulfurique*.
Sulfuryle, voy. *anhydride sulfureux*.
Superphosphate de chaux, analyse, 1081.
Support à chandelier, 141; — à charnière, 141; — à crochet, 142; — à entonnoir, 142, 248; — à entonnoir double, 142; — à fourche, 141; — à position fixe, 137; — à position variable, 140; — à tubes, 140; — de M. Berthelot, 139; — de Gay-Lussac, 141; — en bois, 141; — en tôle, 139; — métallique, 142.
Surfusion, 219.
Sursaturation, **202**, 584, 589.

T

Tableau résumant la marche à s pour déterminer la base d'un sel, **926**; — pour déterminer l'acide sel, 960, **962**; — pour détermin acides dans un mélange de sels, **974**; — pour déterminer les bases un mélange de sels, 942, **943**, **946**; — pour déterminer les bases un mélange de sels, contenant acides qui modifient les réactions oxydes métalliques, 952, **954**.
Table de la force réelle des liq spiritueux, 782, 783, **785**.
Table d'émailleur, 68.
Taches d'antimoine, 997.
Taches d'arsenic, 992, **994**; — distinc des taches d'antimoine, 997.
Taches mixtes d'antimoine et d'ars 999.
Taille des bouchons, 352.
Tamis, 43.
Tamisage, 43.
Tanin, réactif, 896, 1014.
Tare, **5**, 15.
Tartrate de chaux, 861.
Tartrate de potasse (acide), 565, 860; sage dans un vin, 1192.
Tartrate de potasse (bi), voy. *tartrate potasse acide*.
Tartrate de potasse et d'antimoine, *émétique*, 862.
Tartrate de quinoléine acide, 873.
Tartrates, caractères analytiques, 9
Tartre, voy. *tartrate de potasse acide*.
Tartre stibié, voy. *émétique*.
Tartrique (acide droit), voy. *acide tartrique ordinaire*.
Tartrique (acide ordinaire), 733, 869; — dosage dans un vin, 1193; — précautions, 860, 861; — réactif, 889.
Teinture de campêche, 1027; — de cochenille, 1027; — de curcuma, 898; — de tournesol, 897, 1027.
Température, influence sur la solubilité, 204; — influence sur la densité de l'eau, 24; — influence sur le mesurage des liquides, 23; — (régulateurs de), 76.
Température d'ébullition, 162, 247; — détermination, 163.
Température de fusion, 156; détermination, 157.
Température de solidification, 220.
Tension des vapeurs, 160.
Tension maximum des vapeurs, 247.
Térébenthène, **771**; — action de l'ac sulfurique, 772; — action du gaz chl hydrique, 773; — purification, 772; transformation en térébène, 772.
Terre à four, 187.
Terre pesante, voy. baryte.
Terrine, 132.

ēt à gaz, 298; — à rôtir, **133**, 148.
êtes de becs à gaz, 60.
hermomètre, correction de ses indications, 164.
hionate de soude (tétra), 1053.
irage artificiel des cheminées, 190.
itre alcalimétrique, 1090, 1092; — pondéral, 1090, 1092.
oiles métalliques, 70.
oluène monochloré, 805.
oluidine, 869.
olylique (alcool), voy. *alcool benzylique.*
oupie, 267.
ournesol, 897.
oxicologie, 976.
ransformation d'un sel métallique en sel alcalin, 953.
ranvasement des gaz, 283, 295, **303**.
ravail du verre, 119.
rébuchet, 6, 10.
répied, 139.
riangle, 138.
rituration, 44.
rompe à grand débit, 331; — à mercure, 304, **335**; — aspirante à eau, 327; — aspirante à eau, de M. Bunsen, 327; — à vide, 328.
Tube abducteur, 306; — à boules, de Liebig, 310, 1154; — à boules de Wurtz, 177; — à combustion, 1153; — à effets multiples, 309; — à entonnoir, 128; — à essais, 126; — adducteur, 307; — à dégagement, 285, 301; — à trois branches, 128; — bouché, 126; — de caoutchouc, 356; — de caoutchouc à vide, 358; — de Durand, 289; — de Faraday, 348, 471; — de grès, 132; — de porcelaine, 131; — de secours pour appareils à gaz, 441; — de sûreté, 285; — de sûreté à effets multiples, 289; — de sûreté droit, 286; — de sûreté en S, 287; — de sûreté plongeur, 289; — de Welter, 287; — de verre, 119; — de verre bordé, 123; — de verre courbé, 123; — de verre étiré, 125; — de verre évasé, 123; — de verre fermé, 126; — de verre soudé, 127; — en U employé comme réfrigérant, 103; — gradué pour mesurer les gaz, 322; — plein, 119; — — pour conserver l'anhydride sulfureux liquide, 444; — scellé, 338; — scellé, ouverture, 343; — scellé, préparation, 339.
Tubulure, 115, 117.
Turbine, 267.
Turbith minéral, voy. *sulfate basique d'oxyde de mercure.*
Turbith nitreux, voy. *azotate basique de sous-oxyde de mercure.*

U

Urée, **881**; — action des hypobromites, 1201; — action des hypochlorites, 1200; — action sur la vapeur nitreuse, 792; — dosage, 1200; — extraction de l'urine, 883; — synthèse, 882.
Uréomètre de M. Régnard, 1205; — de M. Yvon, 1201.
Urine, 884; — analyse, 1200.
Urique (acide), dosage, 1207.
Ustensiles divers, 350.

V

Valet, 137.
Valentinite, voy. *oxyde d'antimoine.*
Valérianate d'ammoniaque, 854.
Valérianique (acide de la valériane), voy. *acide valérianique ordinaire.*
Valérianique (acide ordinaire), **853**; — préparation, 853.
Valérique (acide), voy. *acide valérianique ordinaire.*
Vapeur nitreuse, voy. *hypoazotide.*
Vapeur rutilante, voy. *hypoazotide.*
Vapeurs, 160; — employées pour faire le vide, 335.
Vaporisation, 160.
Vase à dessécher, 192; — à dessécher dans le vide, 194, 197; — à dessécher pour balances, 11; — à filtrations chaudes, 118; — à précipitations chaudes, 118, 230; — à précipiter, **116**, 230; — à réaction, 116; — de Mariotte, 279; — florentin, 236; — tronc-conique, 116.
Vases gradués, 21, **29**; — construction, 30; — vérification, 30; — arbitrairement, 38; — par écoulement, 31; — par remplissage, 29.
Vases allant au feu, 116.
Vases bouchés à l'émeri, 115.
Vases d'argent, 134.
Vases de cristal, 112.
Vases de platine, 134; — nettoyage, 135; — substances qui les attaquent, 136.
Vases de grès, 132.
Vases de porcelaine, 130.
Vases de terre réfractaire, 132.
Vases de verre, 112.
Vases jaugés, **21**; — construction, 23; — vérification, 22; — par écoulement, 26; — par remplissage, 22.
Vases lutés, **187**.
Vases métalliques, 133.
Vases n'allant pas au feu, 113.
Véhicule, 200.
Vérifications à faire après la détermination des acides dans les sels, 960; — à faire après la détermination des bases dans les sels, 224.
Vermillon, voy. *sulfure de mercure rouge.*
Verre, 112; — (travail du), 119; — filé, 251, 264; — trempé, 113.
Verre à expériences, 116.
Verre d'antimoine, 684.
Verres de montre pour peser, 19.
Vert Guignet, 653.
Vert malachite, réactif, 1170.
Vinaigre, voy. *acide acétique*; — essai, 1170.

Vinaigre radical, 847.
Vin, analyse, 1190.
Vinasses de betterave, 758.
Violaniline, 869.
Violet d'aniline, 766.
Violet de méthylaniline, réactif, 1170.
Vitriol blanc, voy. *sulfate de zinc*.
Vitriol bleu, voy. *sulfate de cuivre*.
Vitriol vert, voy. *sulfate de protoxyde de fer*.
Vitriolique (acide), voy. *acide sulfurique*.
Volatilisation, **160**; — employée comme agent de réfrigération, 103.
Volcan de Lémery, 645.
Volumes, détermination, **21**.
Volumes gazeux occupés par les équivalents des corps, 282.
Voltamètres, 391, 392, 486.

W

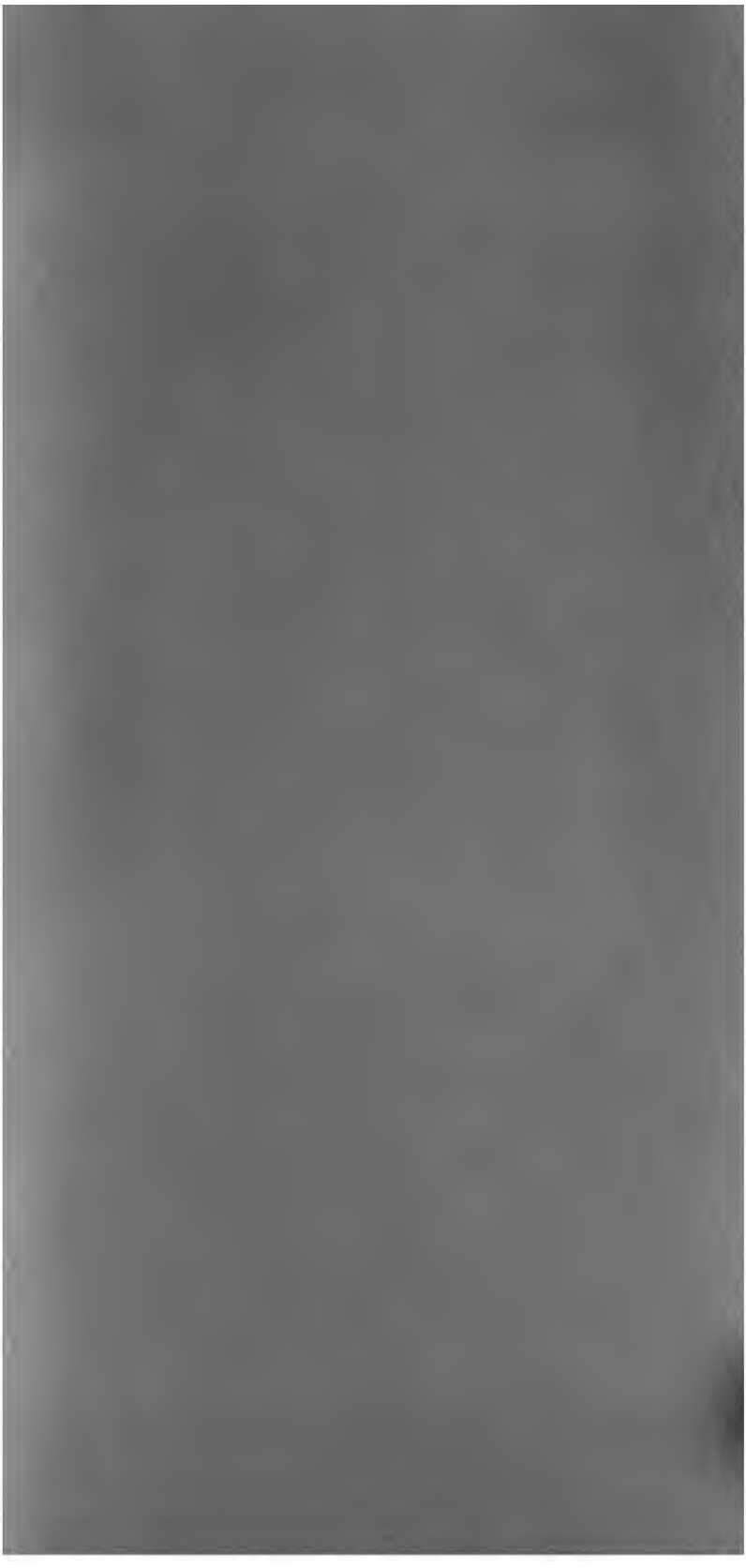
Withérite, 600.

Z

Zinc, 374, **632**; — caractères des sels, 930; — combustion, 634; — dosage, 1106, 1108, 1110; — essai, 634; — préparation, 632; — purifications, 632, 633; — réactif, 890, — recherche toxicologique, 1000.
Zincate de soude, 427.
Zinc en poussière, 770.
Zincite, voy. *oxyde de zinc anhydre*.
Zinc pur, action des acides dilués, 377.

FIN DE L'INDEX ALPHABÉTIQUE.

BOURLOTON. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.



APR 2 1 1930